الفصل الأول

مقدمة في علم البوليمر

الفصل الأول
مقدمة في علم البوليمرات

تاريخ علم البوليمر
History of Polymer Science

يعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة حيث أن تركيب الجزيئات العملاقة والتي سميت بالبوليمرات (Polymers) لم يعرف بالتحديد إلا بعد عام ١٩٢٠ م.

لقد استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية (Natural Polymers) قبل مئات القرون، فقد صنع ملابسه من القطن والصوف والحرير وجلود الحيوانات. واستخدم البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتية (Oils) والشحوم الحيوانية (Fats) واستعمل الراتنجات الطبيعية (Natural Resins) كأصماغ ولواصق منذ آلاف السنين كالصمغ العربي (Arabic Gum) والأصماغ الحيوانية والإسفلت الذي استخدم في طلاء القوارب.

لقد صنفت البوليمرات في القرن الثامن عشر ضمن الغرويات (Colloids) لأن الحالة الغروية في ذلك الوقت كانت معروفة

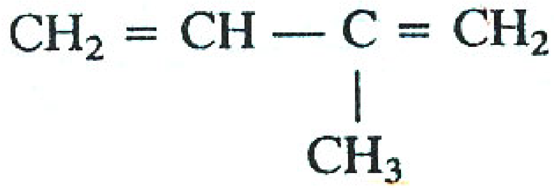
بمثابة حالة مستقلة من حالات المادة إضافة إلى الحالة السائلة والصلبة، وقد كان سبب هذا الاعتقاد الخاطئ أن معظم المواد الغروية تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة، وبقي هذا المفهوم سائداً حتى عام (١٨٨٠ م) عندما اكتشف راؤولت (Raoult) وفانت هوف (Vant Hoff) طرقاً لتعيين الوزن الجزيئي فقد عين بهذه الطرق الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي والنشأ ونترات السليلوز ووجد بأنها تتراوح بين (40000 – 10000). تعتبر هذه الخطوة أولى الدوافع التي أدت إلى الإعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة (Macromolecules). ولم يتقبل العلماء في ذلك العصر إمكانية وجود مثل هذه الأوزان الجزيئية الكبيرة واعتبروا أنها أوزان غير صحيحة وفسروا أن السبب في ذلك هو أن قانون راؤولت لا ينطبق على حالات المحاليل الغروية.

وبالتالي يمكن القول بأن من الأسباب التي دعت كيميائي ذلك العصر الى رفض فكرة الجزيئات ذات الأوزان الكبيرة :

أ) لم يكن بالإمكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيرة والمواد الغروية لذلك اعتقد البعض أن المواد البوليمرية التي سميت بالجزيئات الكبيرة هي مواد غروية لا ينطبق على محاليلها قانون راؤولت.

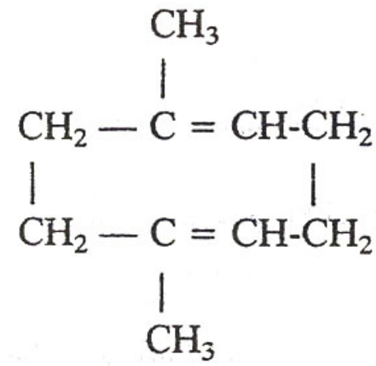
ب) فسـر كبـر وزنهـا الجزيئـي علـى أسـاس تجمـع فيزيـائي للجزيئات الصغيرة، أي أن هذه المواد المعقدة تتركب من تجمع عـدد كبيـر مـن جزيئـات بسيطة فـي صـورة مركبـات متجمعـة (Associated Complex) تـرتبط فيهـا الجزيئـات البسـيطة بـروابط الجـذب الثانويـة (Secondary Forces). واقتـرح أن حجم هذه المركبات المتجمعة تصل الى حجم الجسيمات الغرويـة Colloidal Particles.

فقد فسر مـثلاً الـوزن الجزيئـي للمطـاط الطبيعـي، الـذي عـرف صـيغته الوضـعية منـذ عـام (١٨٢٦ م) (C_5H_8)، بأنـه نـاتج مـن تجمعات جزيئات الأيزوبرين (Isoprene) :



Isoprene (أيزوبرين)

التي أمكن عزلها من تقطير المطـاط الطبيعي، إما بهيئـة تراكيب مستقيمة (وحـدات مفتوحـة) أو علـى هيئـة تراكيب حلقيـة لتكـوين المادة الغروية ذات التركيب الآتي :



وبعد أن نجح بعض الكيميائيين في تحضير بعض البوليمرات مثل بولي ستيرين Polystyrene (١٨٣٩ م) وبولي (جلايكول الإيثيلين) (Poly(ethylene Glycol) (١٨٦٠ م) ومطاط الأيزوبرين (Isoprene Rubber) (١٨٧٩ م) وبفضل جهود العالم ستودنجر (Herman Staudinger) نالت فرضية الجزيئات الكبيرة (الجزيئات العملاقة) (Macromolecules) تأييد الكثير من العلماء.

ولقد اقترح ستودنجر :

- أن هذه الجزيئات العملاقة تتكون تحت ظروف خاصة من ترابط العديد من الجزيئات الصغيرة بروابط تساهمية (Covalent).
- وكان ستودنجر أول من اقترح صيغة بنائية للمطاط الطبيعي على شكل سلسلة طويلة متشابكة من وحدات المركب البسيط الأيزوبرين.

وفـي البدايـة قوبـل اقتـراح سـتودنجر لفكـرة الجزيئـات العملاقـة باعتراضات شديدة ولكن بعد التقدم الذي تم فـي تطـوير استخدام أشعة إكس فـي الكشـف عن تركيب جزيئات تلك المواد المعقدة وكـذلك فـي ابتكـار طـرق جديـدة لتعيـين الأوزان الجزيئيـة تأكـد صحة اقتراح ستودنجر **ومنح هذا العالم جائزة نوبل في الكيميـاء عـام (١٩٥٣ م)** تقـديراً لـه عـن الكشـف عـن هـذه الجزيئـات العملاقة والتي عرفت فيما بعد بالبوليمرات.

ومنذ زمن ستودنجر انتشرت وتطورت الأبحاث الخاصة لدراسة البـوليمرات مـن المصـادر الطبيعيـة وكـذلك تصـنيع البـوليمرات الصناعية من كل نوع وحجم.

وقـد سـاهم فـي دعـم وإثبـات فرضـية الجزيئـات الكبيـرة كـلاً مـن العالم الأمريكي **كاروثرز (Carothers) عام (١٩٢٩ م) الذي يعتبر رائداً في مجال تصنيع البوليمرات الصناعية** حيث قـام فـي عـام (١٩٢٩ م) بتحضـير النـايلون الشـهير والمعـروف باسـم نايلون ٦٦ (nylon 66). وهو بوليمر :

البولي أميد (البولي هكسا ميثيلين أديب أميد)
.poly(hexamethylene adipamide)

متكون من :

حامض الأديبيك (adipic acid) :

$(HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH)$

وهكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylenediamine) :

$(H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2$

وكذلك ممن دعم فرضية الجزيئات الكبيرة العالم فلوري (Flory) عام (١٩٣٧ م) وغيرهم.

وأدى التطوير في أبحاث البوليمرات الى تطوير التكنولوجيا في استخدامها في التطبيقات الصناعية، وانتشرت منذ الحرب العالمية الثانية الصناعات العديدة التي تعتمد على استخدام البوليمرات مثل صناعات البلاستيك والألياف الصناعية والمطاط والبويات واللواصق والخشب الصناعي وغيرها.

من الصعوبات التي واجهتها فرضية الجزيئات الكبيرة هو كيفية تفسير تكون المجاميع الفعالة في نهاية السلاسل وطبيعتها، لأن تعيين نسب ونوع هذه المجاميع الفعالة صعب لقلة تركيزها من ناحية، ولعدم وجود طرق كيميائية أو فيزيائية دقيقة وقتئذ لتعيين وتشخيص هذه المجاميع الفعالة. وقد اقترح ستودنجر عام

(١٩٢٥ م) بأنـه لا يسـتوجب وجـود مجـاميع فعالـة فـي نهايـة السلاسـل لغـرض إشـباع تكـافؤات الـذرة الأخيـرة مـن السلسـلة البوليمرية واعتبر هذه المجـاميع، حتـى فـي حالـة وجودهـا، غير فعالة بسبب كبر حجم الجزيئات المرتبطـة بهـا، وقد اعتقد أيضـاً بفكرة وجود التراكيب الحلقية (cyclic structure) الكبيرة حـلاً لمشكلة المجـاميع النهائيـة. وبقيـت هـذه الفكرة مقبولـة لفتـرة مـن الـزمن لغايـة عـام (١٩٣٧ م) عنـدما وضـع فلـوري (Flory) ميكانيكيـة للبلمـرة علـى أسـاس ميكانيكيـة التفـاعلات المتسلسـلة (chain reaction).

نبذة تاريخية عن استخدامات البوليمرات في الصناعة

١) المطاط الطبيعي :

يرجع الإستخدام لهذه المواد الى تاريخ قديم بدأ في عام (١٨٣٨م) عندما استخدمت قطع من المطاط الطبيعي في تصنيع قطع الممحاة. وقد تم هذا حتى قبل أن يكتشف العالم جودير (Goodyear) عملية فلكنة المطاط (vulcanization) عام (١٨٣٩ م). وبعد اكتشاف عملية الفلكنة بعشر سنوات بدأت تظهر وتنتشر صناعات عديدة تعتمد على استخدام المطاط المفلكن. وكذلك اكتشف تكوين الأبونيت أو المطاط القاسي (ebonite) عام (١٨٥١ م).

٢) نترات السليلوز :

في عام (١٨٣٨ م) اكتشفت طريقة لمعالجة السليلوز بحمض النيتريك وإنتاج مركب نترات السليلوز Cellulose. وفي عام (١٨٧٠ م) أمكن إنتاج هذا المركب بطريقة صناعية وبعدها اكتشفت طريقة خلط نترات السليلوز بمركب الكافور (camphor) لإعطاء المادة التي عرفت تحت اسم الباغة (celluloid) وبعد ذلك أكتشف أن بوليمر نترات السليلوز يمكن استخدامه في العديد من الصناعات الأخرى مثل صناعة

المتفجرات (قطن البارود) والحرير الصناعي، وصناعة زجاج الأمان وفي تصنيع بويات السيارات (الدوكو).

٣) أسيتات السليلوز

في عام (١٨٥٦ م) اكتشفت طريقة إنتاج السليلوز نتيجة تفاعل السليلوز مع خليط من حمض الخليك المركز وأنهيدريد حمض الخليك (acetic anhydride). ولكن هذا البوليمر لم يستخدم صناعياً حتى عام (١٩٠٠ م) بعد أن اكتشفت التكنولوجيا الخاصة بتحويله الى ألياف صناعية.

٤) السليلوز المرسب

في عام (١٨٥٩ م) اكتشفت طريقة لإذابة السليلوز في مذيبات خاصة تتكون من أملاح النحاس النشادرية وقد أمكن ترسيب السليلوز المذاب وحصل بذلك على نوع من الحرير الصناعي والذي عرف في ذلك الوقت بحرير الكوبر أمونيوم (cuprammonium) كما تطورت العملية التكنولوجية عام (١٨٩١ م) لإنتاج حرير الفسكوز (viscose).

٥) الفينول فورمالدهيد

يعتبر هذا البوليمر من أقدم البوليمرات التي تم تصنيعها من مصادر غير طبيعية، وقد اكتشف طريقة تصنيعه العالم

الأمريكـي بـاك لانـد (Backland) حيـث وجـد أن تفاعـل مركـب الفينـول مـع مركـب الفورمالدهيـد يعطـي مركبـاً معقـداً سـمي بالبكاليـت (backlite) بعـد اسـم مكتشـفه وقـد اسـتغل بـوليمر البكاليـت صـناعياً عـام (١٩٠٧ م) فـي إنتـاج أجهـزة التليفـون السوداء القديمة.

٦) البولي ستيرين

فـي عـام (١٦٠٠ م) اكتشـفت طريقـة لتحويـل مركـب السـتيرين (styrene) الى مركب معقد. وقد بدأ في اسـتغلال هذا البـوليمر صـناعياً فـي ألمانيـا عـام (١٩٣٠ م) وفـي الولايـات المتحـدة عـام (١٩٣٧ م).

والجـدول (١) يوضـح تـاريخ انتـاج البـوليمرات المـذكورة بـأعلاه بالإضافة الى مجموعات أخرى من البوليمرات الصناعية الهامة.

جدول (١) تاريخ إنتاج البوليمرات القديمة والبوليمرات الصناعية الهامة

البوليمر	تاريخ الإنتاج
مطاط طبيعي (وفلكنة المطاط)	1777 – 1838
نترات السليلوز - سليولويد (باغة)	1838 – 1868
نترات السليلوز - سليولويد (باغة) (استخدامه في زجاج الأمان واللاكيهات)	1920
أسيتات السليلوز	1856 – 1914
فينول فورمالدهيد (باكليت)	1907
بولي ستيرين	1922 – 1937
بولي فينيل كلوريد	1927 – 1942
بولي أميد (نايلون 66)	1929 – 1938
يوريا فورمالدهيد	1929
بولي أكريلات (ميثيل ميثا أكريلات)	1931
بولي فينيل أسيتات وبولي فينيل الكحول	1936
بولي يوريثان	1937
بولي إيثيلين منخفض الكثافة	1939 – 1954
ميلامين فورمالدهيد	1939
بولي أستر	1941
راتنجات الإيبوكسي	1947
بولي كربونات	1957
بولي إيثيلين خطي (عالي الكثافة)	1957
بولي بروبيلين	1957
بولي أميد عطري	1962
بولي أميدات (Polymides)	1965

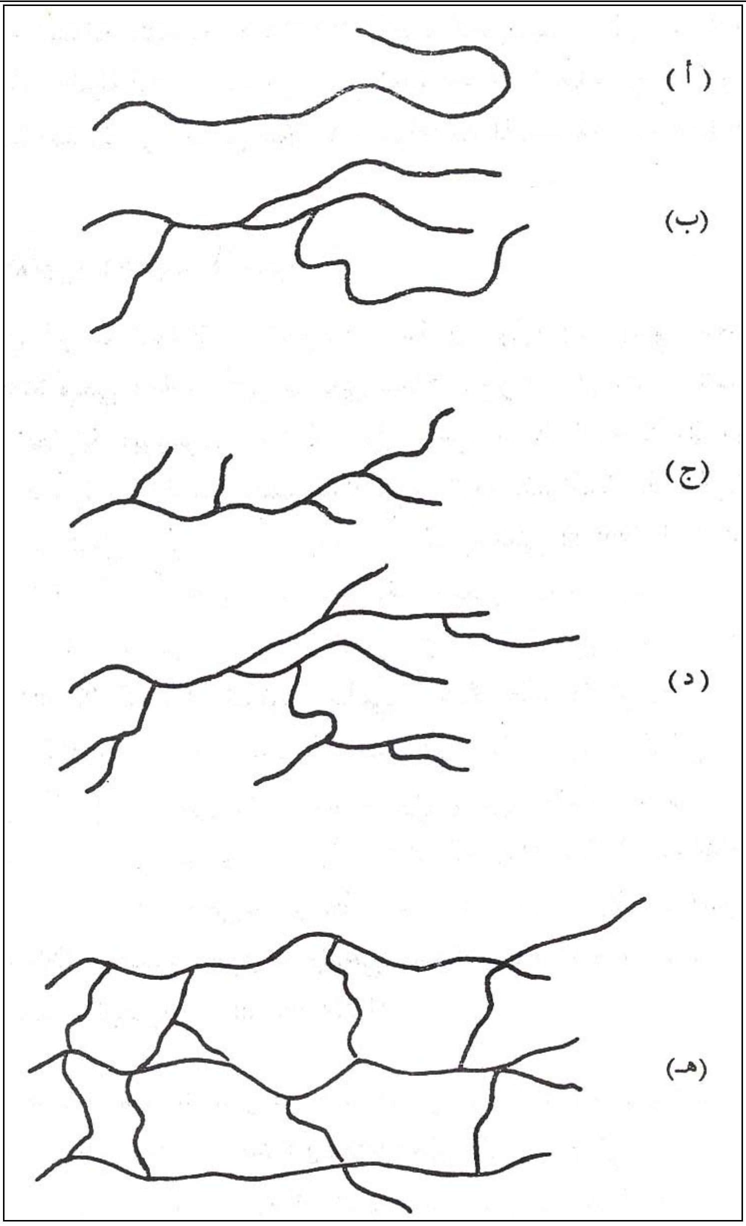
تعاريف أساسية

١) **البوليمر** Polymer

إن البـوليمر(polymer) (أو مـا يسـمى فـي بعـض الأحيـان بالجزيء العملاق macromolecule) كلمة لاتينية تتكون من مقطعين "بولي" poly وتعني "متعدد" والمقطع "مير" "mer" وتعني "الجزء" أي أنها تعني متعدد الأجزاء. وسنستخدم في هذا المقرر كلمة بوليمر بدلاً من متعدد الأجزاء للتيسير. **إن جزيئة البـوليمر هـي جزيئـة كبيـرة (لهـا وزن جزيئـي عـالي مـا بـين (10^6 - 10,000) تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها بأواصر كيميائية**، فقد تكون هذه الجزيئات مرتبطة مـع بعضـها بشـكل خطـي فيـدعى البـوليمر بـالبوليمر الخطـي (linear polymer)، لاحظ الشكل (١).

وأحياناً أخرى تكون الجزيئة البوليمرية متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع (branched polymer) وقد تكون الفروع في سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطي (comb form) أو ذات تركيب سلمي (ladder form) أو ذات شكل صليبي (cruciform). وقد تختلف هذه التفرعات في أطوالها ويمثل الشكل (١) شكل تخطيطي لأنواع من البوليمرات المتفرعة وفي بعض الحالات

تكـون هـذه التفرعـات متشـابكة مـع بعضـها فيـدعى بـالبوليمر المتشابك (crosslinked polymer) (لاحظ الشكل ١).



شكل (١) : شكل تخطيطي يوضح أنواعاً مختلفة من السلاسل البوليمرية .
أ) بوليمر خطي ب) بوليمر متفرع ج) ، د) بوليمر متفرع هـ) بوليمر متشابك

٢) المونومر Monomer

تدعى الجزيئة البسيطة التي تبنى منها جزيئة البوليمر بـالمونومر (monomer) (أحـادي الجـزيء) **وتـدعى عمليـة ارتبـاط هـذه الجزيئـــات البســـيطة مـــع بعضـــها بعمليـــة البلمـــرة (polymerization)**. إن المونـومر مركـب كيميـائي بسـيط ذو وزن جزيئي صغير، ويتميز جزيء هذا المركب بتركيب خـاص يمكنـه مـن التفاعـل مـع جـزيء آخـر مـن نفس نوعـه أو جـزيء لمركب آخر وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر.

$$n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow \left[CH_2 - CH_2 \right]_n$$

الأيثلين (المونمر)	بولى إيثيلين (البلمر)

٣) الوحدة التركيبية المتكررة Structural repeating Unit

تتكـــون سلســـلة جـــزيء البـــوليمر مـــن وحـــدات تركيبيـــة (structural units) والتـي تـدعى أحيانـاً بالوحـدات المتكـررة (repeating units). وهـذه الوحـدات التركيبيـة تمثـل الجـزء التركيبـي المتبقـي مـن جـزيء المونـومر (أو المونـومرات) بعـد تفاعلها لتكوين البوليمر وتوضع صيغتها بين قوسين. وتكون هذه

الوحدات التركيبية مكافئة لجزيئة المونومر أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات.

٤) درجة البلمرة Degree of Polymerization

ويرمز لها بالرمز (DP) وهي تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكررة في سلسلة جزيء البوليمر ويعبر عنها بالعدد (n) والتي توضع أسفل نهاية القوس الذي يحتوي على الوحدة التركيبية المتكررة. وكلما ازدادت درجة البلمرة لأي بوليمر كلما دل ذلك على أن وزنه الجزيئي كبير.

مثال توضيحي

عند بلمرة الإيثيلين ($CH_2 = CH_2$) لتكوين البولي إيثيلين (polyethylene) ذو التركيب الكيميائي $(CH_2\text{-}CH_2)_n$ حيث أن ($-CH_2\text{-}CH_2-$) تمثل الوحدة التركيبية أو المتكررة وتمثل (n) عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية، وتدعى عادة بدرجة البلمرة (degree of polymerization).

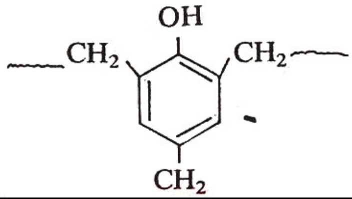
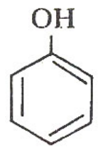
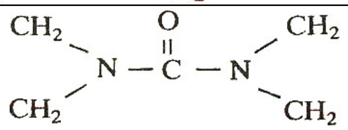
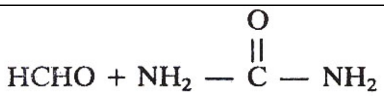
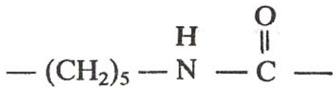
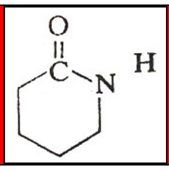
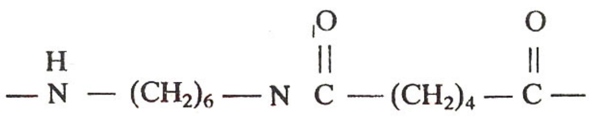
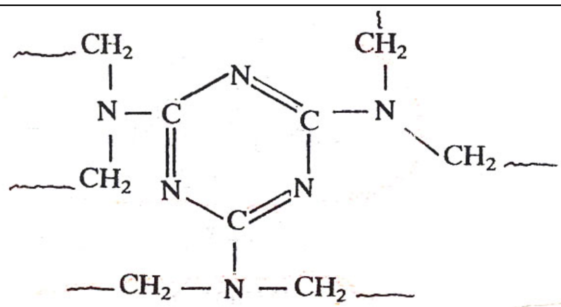
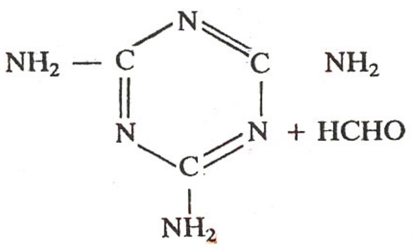
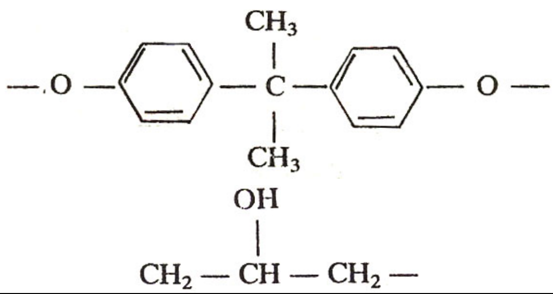
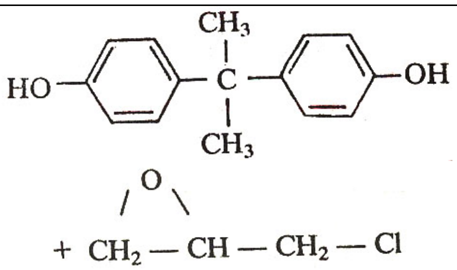
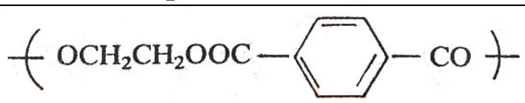
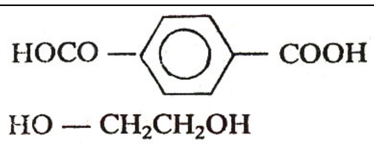
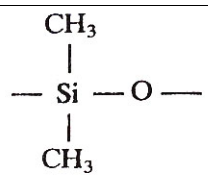
ويبين جدول (٢) وجدول (٣) بعض البوليمرات المهمة صناعياً والوحدات التركيبية فيها والمونومرات المتكونة منها. يتباين عدد الوحدات المتكررة في سلسلة البوليمر إذ يتراوح من العشرات إلى عشرات الألوف وعندما يكون عدد الوحدات

المتكررة قليلاً نسبياً فيدعى المركب بـ "معدود الجزيئات oligomer" إلا أن البوليمرات المهمة صناعياً تتراوح أوزانها الجزيئية بين (1000000 – 10000) ابتداءً من المواد الصمغية واللواصق وانتهاء بالبلاستيكات القوية المتينة والمطاط والألياف.

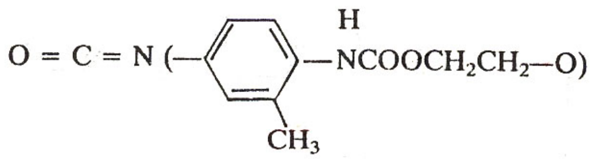
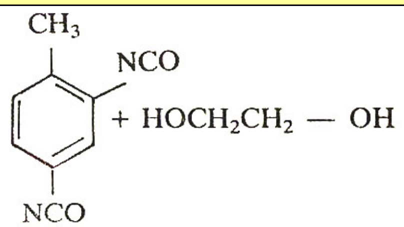
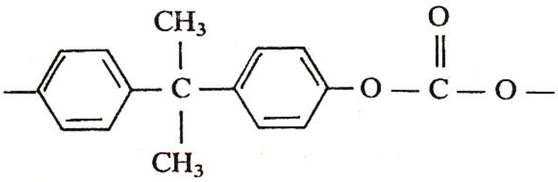
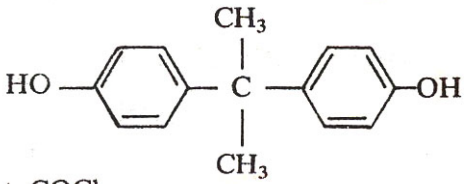
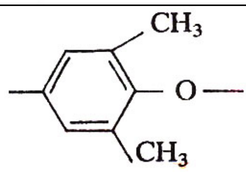
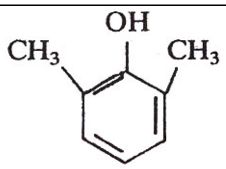
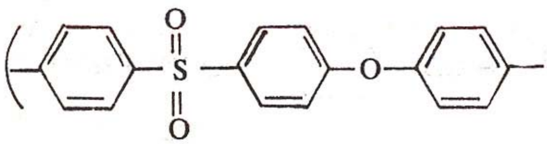
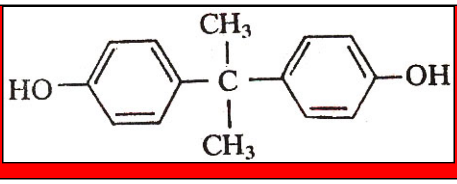
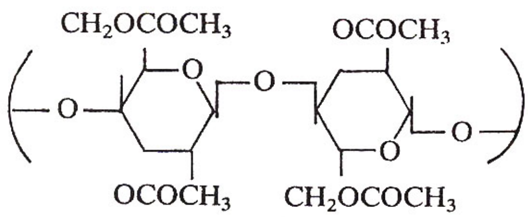
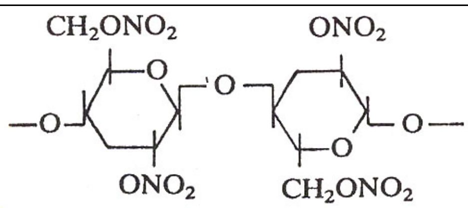
جدول (٢) : تركيب بعض بوليمرات الإضافة المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

بوليمرات الإضافة	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
بولي إيثيلين	$-CH_2-CH_2-$	$CH_2=CH_2$
بولي بروبيلين	$-CH_2-CH(CH_3)-$	$CH_2=C(CH_3)H$
بولي (كلوريد الفينيل)	$-CH_2-CH(Cl)-$	$CH_2=CH(Cl)$
بولي (كلوريد الفينيليدين)	$-CH_2-C(Cl)(Cl)-$	$CH_2=CCl_2$
بولي ستيرين	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	$CH_2=CH(C_6H_5)$
بولي بيوتاداايين	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	$CH_2=CH-CH=CH_2$
بولي أيزوبيوتيلين	$-CH_2-C(CH_3)(CH_3)-$	$CH_2=C(CH_3)CH_3$
بولي أيزوبرين	$-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-$	$CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$
بولي كلوروبرين	$-CH_2-CH=C(Cl)-CH_2-$	$CH_2=CH-C(Cl)=CH_2$
بولي (أكريلونتريل)	$-CH_2-CH(CN)-$	$CH_2=CH(CN)$
بولي (ميثيل ميثا أكريلات)	$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
بولي (تترافلوروإيثيلين)	$-CF_2-CF_2-$	$CF_2=CF_2$

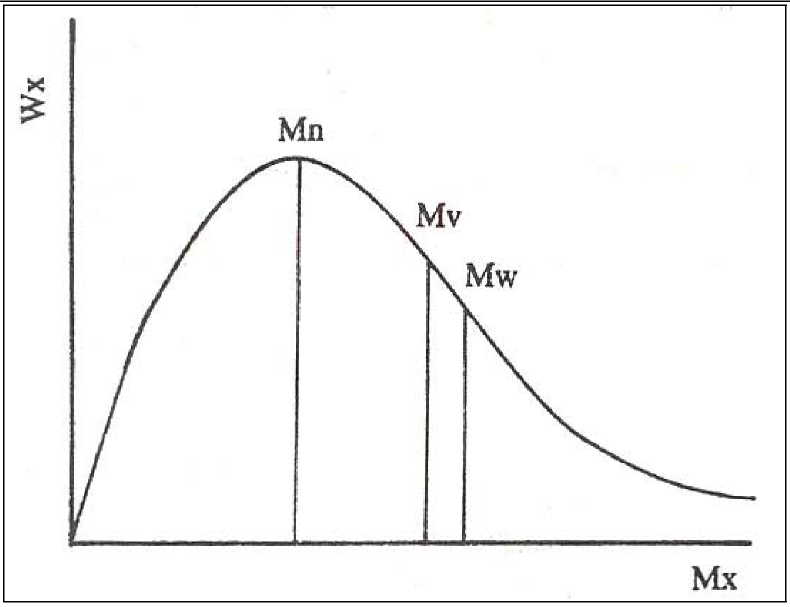
جدول (٣) : تركيب بعض بوليمرات التكثيف المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

بوليمرات التكثيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
راتنجات الفينول فورمالدهيد		HCHO + 
راتنجات اليوريا فورمالدهيد		
نايلون - 6		
نايلون - 66		$NH_2(CH_2)_6\text{-}NH_2$ + $HOOC(CH_2)_4\text{-}COOH$
راتنجات الميلامين فورمالدهيد		
راتنجات الإيبوكسي		
بولي (تيرفثالات الإيثيلين)	 poly (ethylene terphthalate)	
بولي سلوكسانات		$Si(CH_3)_2Cl_2 + H_2O$

تابع جدول (٣) : تركيب بعض بوليمرات التكثيف المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

بوليمرات التكثيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
بولي يوريثانات		
بولي كربونات		 + $COCl_2$
بولي (أكسيد الفينيلين)		
بولي (سلفون)		
خلات السليلوز		سليلوز
نترات السليلوز		سليلوز

تختلف السلاسل البوليمرية في أطوالها وعدد الوحدات التركيبية فيها. وإن طول هذه السلاسل يعتمد على اعتبارات إحصائية فنجد في نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئي وسلاسل أخرى قصيرة منخفضة الوزن الجزيئي. وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى. ويوضح الشكل (٢) منحنى لتوزيع الوزن الجزيئي لنموذج من البوليمر.



شكل (٢) : منحنى توزيع الوزن الجزيئي لنموذج من البوليمر

لهذا السبب يعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية لجميع السلاسل. ولنفس السبب نجد هنالك تعابير مختلفة للوزن الجزيئي للبوليمرات معتمدة على الطرق المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي، فهنالك ما يعبر عن معدل

عــدد الجزيئــات يــدعى بالمعــدل العــددي للــوزن الجزيئــي (number average molecular weight) ويرمز له بالرمز ($\bar{M}_n$). والطـرق المسـتخدمة فـي قياسـه تعتمـد علـى قيـاس عـدد الجزيئـات. وهنالـك مـا يعبـر عـن معـدل وزن الجزيئـات وكتلتهـا يــــــدعى بالمعــــــدل الــــــوزني للــــــوزن الجزيئــــــي (weight average molecular weight) ويرمـز لـه بـالرمز ($\bar{M}w$)، **وهنالـك مـا يعبـر عـن لزوجـة محلـول البـوليمر يـدعى بالمعــــــدل اللزوجــــــي للــــــوزن الجزيئــــــي** (viscosity average molecular weight) ويرمـز لـه بالرمز ($\bar{M}v$).

إن المعدل العددي للوزن الجزيئـي($\bar{M}_n$) **يمثل المعدل الوسطي أو الحسابي للوزن الجزيئي،** أمـا بالنسبة للطـرق المسـتخدمة فـي قياس Mw فتعتمد على كتلة الجزيئات كما هو الحـال مـع الطـرق المعتمدة على تشتيت. يكون المعدل الوزنـي($\bar{M}w$) عـادة أكبـر أو مسـاو للمعـدل العددي ويعتمـد ذلـك علـى توزيـع الـوزن الجزيئـي للبـوليمر (molecular weight distribution). ويسـتدل إلـى توزيع الوزن الجزيئي عادة من النسبة :

$$\frac{\bar{M}w}{\bar{M}_n} = \text{توزيـــــع الـــــوزن الجزيـــــئي للبوليمـــــر}$$

والتـــــي تـــــدعى نســـــبة توزيـــــع الـــــوزن الجزيئـــــي (molecular weight distribution ratio). وتتـراوح هذه النسبة بين (50 – 1.5) للوزن الجزيئـي للبـوليمر ونسبة انتشـاره تأثير كبير على خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية.

بنية البوليمرات

Texture of Polymers

إن البنيـة الهندسـية (texture) للسلاسـل البوليمريـة تعتمـد علـى نـوع الأواصـر التـي تـربط الـذرات فـي السلسلة البوليمريـة ولعـل وجـود الأيزوميـرات الفراغيـة (stereo isomers) أي وجـود تراكيــب الســيس (ciss) والتــرانس (trans)، فــي السلاســل البوليمريــة هــو أبســط مثــال علــى ذلــك، وقـد تأخـذ السلاسـل البوليمرية وضعيات هندسية (conformations) مختلفة بسبب الـدوران حـول الآصـرة المنفـردة وخاصـة عنـدما يكـون البـوليمر علــى هيئــة محلــول أو منصـــهر. إن إمكانيـــة حـــدوث الحركـــة الموضعية لبعض أجزاء السلاسل البوليمرية وظهور الوضـعيات الهندسـية المختلفـة للسلاسـل البوليمريـة تحـدد طبيعـة خـواص البوليمر الفيزيائيـة والميكانيكيـة كمرونـة المطـاط وصـلادة بعـض البـــوليمرات الأخـــرى، ومـــا تقســـية المطـــاط (الفلكنـــة Vulcanisation) لغـرض زيـادة صـلادته وتقليـل مرونتـه إلا مثالاً لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية.

إن الحركـة الموضـعية (local motion) للسلاسـل البوليمريـة تعتمـد اعتمـاداً كليـاً علـى درجـة الحـرارة. فلـو تصـورنا مـثلاً منصـهر لبوليمر معين، فـي المنصـهر تكـون السلاسـل البوليمريـة

حرة الحركة، ولهذا السبب يكون المنصهر بهيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل (mobile). ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم ومن ثم ضغط المنصهر الى قوالب معينة. فعند تبريد منصهر البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة (molding). وعند خفض درجة حرارة المنصهر تتقيد حرية الحركة الإنتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية. ويرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة في صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية **فيتحول البوليمر من منصهر لزج إلى منصهر صلب قوي وتدعى درجة الحرارة التي يحصل عندها هذا التغير بدرجة الإنتقال الزجاجي** (glass transition temperature) وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الزجاجي (T_g) فتتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلدة هشة. أما عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقاله الزجاجي فيمتاز بالمرونة.

مثال توضيحي

يمكن ملاحظة هذه التغيرات مع المطاط مثلاً، فلو أخذنا المطاط البيوتيلي مثلاً، الذي تبلغ درجة انتقاله الزجاجية حوالي (T_g = - 50 ºC) ففي درجة حرارة الغرفة (25 ºC) يكون مرناً مطاطياً لأن هذه الدرجة الحرارية هي فوق درجة انتقاله الزجاجية، ولكن عند تبريده بواسطة النيتروجين المسال إلى (- 100 ºC) فيتحول المطاط إلى مادة هشة (brittle) سهل التكسر ويفقد صفاته المطاطية كلياً.

إضافة الى الحالة الزجاجية (glassy states) التي تمر بها البوليمرات فإن بعض البوليمرات تعاني (crystallization) عند تبريد منصهر البوليمر وخاصة عندما يكون التبريد بطيئاً، إلا أن ظاهرة التبلور في البوليمرات مقتصرة فقط على بعض الأصناف من البوليمرات، إذ هنالك متطلبات معينة لحدوث التبلور **<u>كالإنتظام الفراغي للوحدة المتكررة، وخطية السلاسل البوليمرية (linearity) وطبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على سلسلة البوليمر</u>**. إن التبلور في البوليمرات يكون على هيئة مناطق متبلورة (crystalline regions) موزعة بين المناطق غير المتبلورة (amorphous) ولا يأخذ التبلور أشكالاً هندسية ثابتة كما هو ملاحظ مع بلورات المركبات العضوية وغير العضوية البسيطة.

القوى الجزيئية في البوليمرات
Intermolecular Forces in Polymers

يوجد نوعان من الإرتباطات أو القوى بين جزيئات البوليمرات :

النوع الأول

هي الإرتباطات أو الأواصر الأولية وهي المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الأواصر (الروابط) التساهمية (covalent bonds) الغالبية المطلقة في معظم البوليمرات وهذه الأواصر هي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها.

النوع الثاني

القوى الثانوية (secondary forces) وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. لهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.

هناك نوع آخر من الإرتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي (entanglement) للسلاسل البوليمرية الطويلة.

الرابطة التناسقية في البوليمرات Co-ordination Bonds

- توجد في بعض البوليمرات غير العضوية (inorganic polymers) والشبه عضوية (semi organic polymers) **نوع من الأواصر التناسقية** (co-ordination bonds) والتي تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالآصرة بزوج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى.

الرابطة الأيونية في البوليمرات (Ionic Bonds)

أما الأواصر الأيونية (ionic bonds) فإنها غير مألوفة عادة في البوليمرات عدا في حالة استعمال بعض الأيونات الثنائية التكافؤ لغرض تقسية البوليمرات أي تشابك سلاسلها مع بعضها، وخاصة بعض الراتنجات الطبيعية (natural resins) لغرض تكوين بوليمرات متشابكة (crosslinked polymers)، وقد أدخل هذا الصنف من الارتباطات في صنف من المواد تدعى بالأيونوميرات (ionomers)، إذ تمتاز هذه المواد بصفات ممتازة كالقوة والمرونة وقابليتها التلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون وتستعمل مثل هذه المواد في تغليف الأغذية وكلواصق طبية (plasters)، وفي صناعة الأحذية.

Metallic Bonds الروابط الفلزية في البوليمرات

أما الأواصر الفلزية (فلز – فلز) (metallic bonds) فإنها غير مألوفة لحد الآن في مجال البوليمرات ولكن تعتبر الأواصر الموجودة في المركبات العضو المعدنية (organometallic) (فلز – مركب عضوي) الأساس في إحدى أصناف البوليمرات المهمة المعروفة ببوليمرات الميتالوسين (metalocene polymers)، أي البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولي فثالوسيانين (polyphthalocyanene).

أنواع القوى الثانوية (قوى فان درفالز) الموجودة بين جزيئات البوليمرات

توجد أيضاً أنواع مختلفة من القوى الثانوية (secondary forces) بين جزيئات البوليمرات وتعرف في بعض الأحيان هذه القوى الثانوية بقوى فان درفالز (Van der Waals) وتدعى أحياناً بالقوى بين الجزيئات (inter molecular forces). **ويعتبر فان درفالز أول من أشار إلى وجود مثل هذه القوى الثانوية بين الجزيئات ونذكر فيما يلي أنواع هذه القوى الثانوية.**

أ) قوى الاستقطاب Dipole Forces

تنجم هذه القوى عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر، يكون لمثل هذه الجزيئات أو المجاميع عزم

قطبي (dipole moment) أي يكون لها قطبان مختلفي الشحنة. وهذا يؤدي إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة وإن هذا النوع من القوى يعتمد على درجة الحرارة.

ب) قوى الحث Induction Forces

ويعود مصدر هذه القوى إلى وجود مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر، إذ تؤثر هذه المجاميع على ما يحيط بها من الجزيئات أو المجاميع غير المستقطبة فتؤدي إلى حدوث استقطاب جزئي في هذه الجزيئات أو المجاميع. ومن الجدير بالذكر أن قوى الحث لا تعتمد على درجة الحرارة.

ج) قوى الانتشار Dispersion Forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى إلى تغيير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن، إلا أن محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر، ويرجع سبب هذا التغيير في العزم القطبي إلى الوضعيات الإلكترونية المختلفة التي تتخذها الإلكترونات حول نواة كل ذرة لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الإلكترونية للذرات المجاورة والذي يؤثر على حصول قوى تجاذب تدعى بقوى التجاذب الإنتشارية (dispersion attractive forces). إن هذا النوع من القوى

موجود في معظم الجزيئات، إلا أن هذه القوى تختفي في حالة وجود مجاميع أو جزيئات مستقطبة قوية وإن هذه القوى الإنتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

د) الأواصر الهيدروجينية Hydrogen Bonds

توجد هذه الأواصر بين الذرات المرتبطة بذره هيدروجين وذرة حاوية على مزدوج إلكتروني ويكون الإرتباط من خلال ذرات الهيدروجين. قد تنشأ الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين في نفس الجزيء وتدعى حينئذ بالأواصر الهيدروجينية ضمن الجزيء (intrmolecular hydrogen bonding) أو تكون الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين موجودتين على جزيئين مختلفين وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية بين الجزيئات (interamolecular hydrogen bonding). ومن أهم المجاميع القادرة على تكوين الأواصر الهيدروجينية هي مجاميع الكربوكسيل (-COOH) ومجاميع الأميدات ($-CONH_2$) والأمينات ($-NH_2-$) والهيدروكسيل (-OH) وغيرها. إن لوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للأواصر الهيدروجينية تأثير كبير على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وتتراوح طاقة الآصرة الهيدروجينية بين

(12.6 – 29.4 kJ/mol)، ويتراوح المدى الذي تعمل ضمنه هذه الأواصر بين ($2.4 \times 10^{-8} - 3.2 \times 10^{-8}$ cm).

تأثير القوى بين الجزيئات على خواص البوليمرات

The Effect of Molecular Forces on the Polymer Properties

إن للقوى الجزيئية تأثير كبير على **خواص البوليمرات الفيزيائية كدرجة الإنصهار ودرجة الإنتقال الزجاجي واللزوجة، والذوبان والثبات الحراري والتبلور وغيرها.** يعبر عادة عن مقدار القوى الجزيئية في البوليمرات بدلالة **طاقة التماسك (cohesive energy) والتي تعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لإبعاد جزيء من المادة في حالتها السائلة أو الصلبة إلى موقع بعيد عن الجزيئات المجاورة** وتكون هذه الطاقة مقاسة عادة لوحدة الحجوم وتدعى عندئذ بطاقة التماسك النوعية (specific cohesive energy) أو كثافة طاقة التماسك (cohesive energy density). وتكون هذه الطاقة عادة مكافئة لحرارة التبخر (heat of vaporization) بالنسبة للمواد السائلة ومكافئة لحرارة التسامي (heat of sublimation) بالنسبة للمواد الصلبة.

إن طاقة التماسك بالنسبة للبوليمرات تختلف نسبياً عما للمركبات البسيطة لأن البوليمرات تمتاز عادة بأوزانها الجزيئية العالية. لذلك فتكون طاقة التماسك للجزيء الواحد كبيرة جداً حتى أكبر من طاقة الأواصر الأساسية الموجودة في سلسلة

البـوليمر. **وعليـه يبـدأ جـزيء البـوليمر بالتفكـك قبـل أن يتطـاير وينفصــل عــن الجزيئــات الأخــرى**. إن لطاقــة التماســك فــي البـوليمرات تـأثير كبيـر علـى درجـة انصـهار البـوليمر ودرجـة انتقاله الزجاجي. ويبين الجدول (٤) مدى اعتماد بعض الخـواص الفيزيائية للبوليمر على كثافة طاقة التماسك.

يمكن حسـاب كثافـة طاقـة التماسك للبـوليمرات مـن حاصـل جمـع كثافـة طاقـة التماسـك للمجـاميع المكونـة لسلسـلة البـوليمر ويمكـن تعيينها عملياً باعتبارها مساوية لكثافة طاقة تماسك المذيب القـادر انتفـاخ (swelling) البـوليمر. ويعبـر عـادة عـن قـيم كثافـة طاقـة التماسك بدلالة وسيط الإذابـة (solubility parameter) والـذي يرمز له بالرمز (δ) حسب العلاقة التالية :

$$\delta = \left(\text{كثافة طاقة التماسك} \right)^{1/2}$$

جدول (٤) : تأثير كثافة طاقة التماسك على بعض الخواص الفيزيائية لبعض البوليمرات المهمة صناعياً

البوليمر	وسيط الإذابة (كثافة طاقة التماسك) (δ)	درجة الإنتقال الزجاجي (T_g °C)	درجة الإنصهار البلورية (T_m °C)
بولي إيثيلين	7.9	- 125	141
بولي بروبيلين	8.0	- 20	165
بولي (كلوريد الفاينيل)	9.5	87	190
بولي أيزوبيوتيلين	7.8	- 50	10
بولي أيزوبين (سس)	8.1	- 72	28
بولي ستيرين	8.6	100	239
بولي (ميثيل ميثا أكريلات)	9.1	105	
بولي (تيرفثالات الإيثيلين)	10.7	69	267
نايلون – 66	13.6	50	265
بولي (أكريلو نيتريل)	15.4	120	317

يلاحظ في الجدول (٤) :

- للبوليمرات المطاطية (elastic polymers) كثافة طاقة تماسك منخفضة نسبياً. أي أن القوى الجزيئية في هذه البوليمرات ضعيفة نسبياً أو أن للجزيء حرية أكثر في الحركة الموضعية.
- أما بالنسبة للبوليمرات البلاستيكية الصلدة فتكون كثافة طاقة التماسك لها أعلى نسبياً أي تكون سلاسل البوليمر أقل مرونة.

- للبـوليمرات الـثلاث الأخيـرة طاقـة تماسـك عاليـة جـداً وذلـك بسبب وجود مجـاميع مستقطبة فـي هذه البـوليمرات. فـإن مثـل هذه البوليمرات تمتاز بالمتانـة والقوة، لذلك فإنـها تكـون ملائمـة لصناعة الألياف الصناعية التي تتطلب مثل هذه الخصائص.

الفصل الثاني

تسمية البوليمرات

Nomenclature of Polymers

الفصل الثاني

تسمية البوليمرات

Nomenclature of Polymers

توجد أنواع مختلفة من التسمية للبوليمرات مستخدمة في الوقت الحاضر، أنواع منها مألوفة على النطاق التجاري والأخرى في مجال العلوم الصرفة. وسنتكلم فيما يلي عن الطرق المختلفة لتسمية البوليمرات.

أولاً : التسمية المبنية على مصادر البوليمرات

Nomenclature Based on Sources

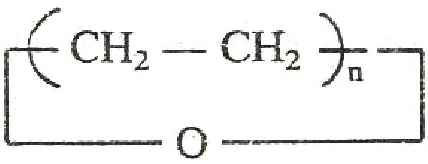
تعتبر تسمية البوليمرات نسبة الى مصادرها من أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومر واحد. وفي هذه الطريقة يهمل ذكر المجاميع الطرفية في الجزيئة البوليمرية. إن هذا النوع من التسمية لا يشير الى طبيعة الجزيئات البوليمرية من حيث مدى تشابكها (cross linking) أو تفرعها (branching). تسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة بإضافة مقطع بولي (poly –) قبل الإسم العلمي للمونومر المتكون منه البوليمر. فالبوليمرات المحضرة من الإيثيلين، بروبيلين، ستيرين، بيوتادايين، تسمى

بالبولي إيثيلين، بولي بروبيلين، بولي ستيرين، بولي بيوتادايين على التوالي.

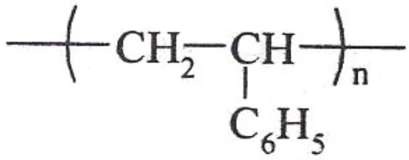
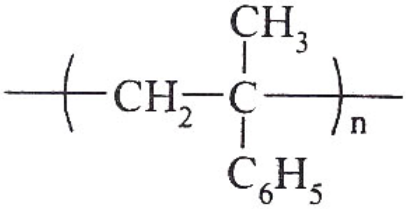
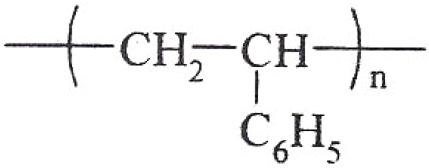
مع ملاحظة وضع اسم المونومر بين قوسين إذا كان اسماً مركباً (مكون من أكثر من مقطع واحد) أو معقداً لتفادي الارتباك الذي قد يحصل عند تسمية بعض البوليمرات، بالرغم من أن مثل هذا الغموض لا يحصل عند تسمية البوليمر باللغة العربية كما هو الحال عند تسميته باللغة الإنجليزية، فمثلاً (polyethylene oxide) باللغة الإنجليزية قد يعني أحد التركيبين التاليين :

$$-\!\left(CH_2 - CH_2 - O \right)_n\!-$$

أو



أما باللغة العربية فيكون لها اسمان متميزان كلياً حتى بدون وضع الأقواس، ولكن يجب وضع الأقواس في حالة تعدد المقاطع في اسم المونومر.

	بولي ستيرين poly styrene
	بولي (ألفا ميثيل ستايرين) poly (alpha-methylstyrene)
	بولي (كحول الفينيل) poly (vinyl alcohol)

مثال توضيحي

البوليمر المحضر من :

٦- أمينو حمض الكبرويك
(6- aminocaproic acid)

يسمى :

بولي (٦- أمينو حامض الكبرويك)
.(poly (6- aminocaproic acid)

يلاحظ مدى بساطة التسمية سواء لبوليمرات الإضافة أو لبوليمرات التكثيف المتكونة من مونومر واحد. أما في حالة تعدد المونومرات التي يحضر منها البوليمر فتصبح هذه الطريقة معقدة وغير مرغوبة بالرغم من أن البعض يقترح اتباع نفس

الطريقـة السـابقة وبوضـع مقطـع كـو- (-co) بـين المونـومرات المتكون منها البوليمر.

مثال توضيحي

يمكـن تسـمية البـولي اسـتر المتكـون مـن ايثيلـين الجلايكـول (ethylene glycol) وحـامض التيرفثاليك (terphthalic acid) كما يلي :

بولي (إيثيلين جلايكول – كو – حامض التيرفثاليك)
poly (ethyleneglycol-co-terphthalic acid)

إلا أن تسمية بعض البوليمرات بهذه الطريقة :

١) صعبة وغير مفهومة.

٢) والصـعوبة الأخـرى التـي تواجهها هذه الطريقـة هـو أن بعـض البـوليمرات تسـمى نسـبة الـى مونـومرات قـد يبـدو بـأن المونـومر محضر منها. إلا أنه محضر في الحقيقة من مونومرات أخرى.

مثال توضيحي

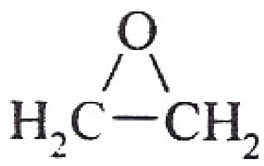
مثلاً بـولي (كحـول الفينيـل (poly (vinyl alcohol) يبـدو أنـه محضـر مـن كحـول الفينيـل إلا أنـه فـي الحقيقـة يحضـر مـن خـلات الفينيـل لتكـوين بـولي (خـلات الفينيـل (poly(vinylacetate) ثـم يجرى للبوليمر تحلل مائي لتكوين بولي (كحول الفينيل).

تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثيف أو الإضافة

تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومر معين بطريقة التكثيف أو أنها تتكون من بلمرة مونومر آخر بطريقة الإضافة. أي يمكن تحضير البوليمر من مونومرين مختلفين مثال ذلك البوليمر أدناه :

$$-(O-CH_2-CH_2)_n-$$

يسمى مثل هذا البوليمر نسبة الى المونومر :



الذي يحضر منه بتفاعلات الإضافة التي تتم بطريقة فتح الحلقات (ring opening polymerization)

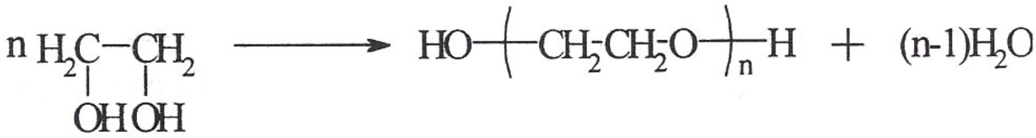
فعلى هذا الأساس يسمى :

بولي أوكسيران
(Polyoxirane)

أو

بولي (أكسيد الإيثيلين)
poly(ethylene oxide)

أمـــا عنـــد اعتبـــاره مشـــتقاً مـــن جلايكـــول الإيثيلـــين (ethylene glycol) وذلك بواسطة تفاعل التكثيف المبين أدناه :



poly(ethylene glycol)
poly (1,2-ethylene diol)

فعلى هذا الأساس يسمى البوليمر كما يلي :

بولي (جلايكول الإيثيلين)
poly (ethylene glycol)

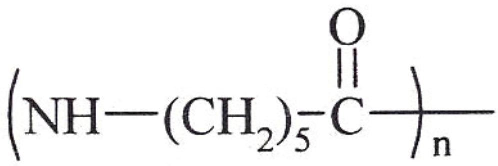
أو

بولي (١، ٢- إيثيلين دايول)
poly (1,2- ethylenediol)

تسمية البوليمرات التكثيفية
Nomenclature of Condensation Polymers

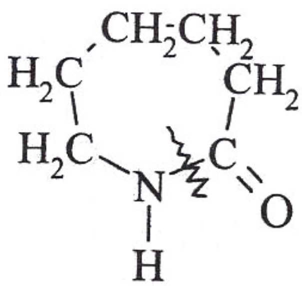
أولاً :

يمكن تسمية البوليمرات التكثيفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكيب الحلقية المتكونة من المونومر أو المونومرات المكونة للبوليمر. ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالي :



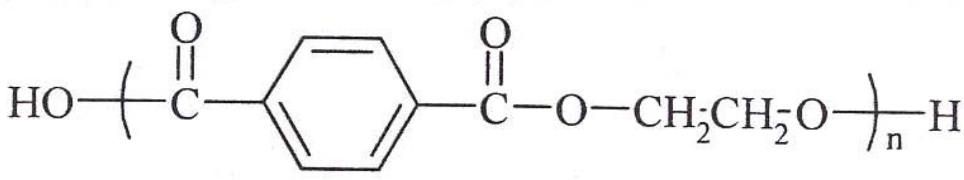
بولي (ε – كابرو لاكتام).
poly-ε- caprolactam

فعند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من انفتاح الجزيء الحلقي التالي :



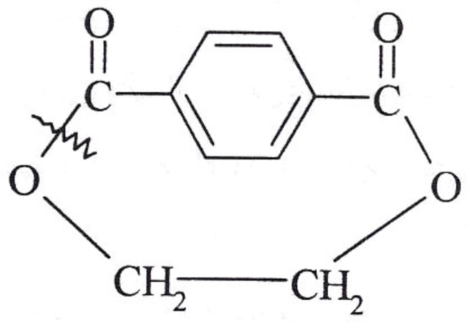
ε – كابرولاكتام
ε – caprolactam

وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر ذو التركيب :



بولي (تيرفثالات الإيثيلين).
poly(ethylene terphthalate)

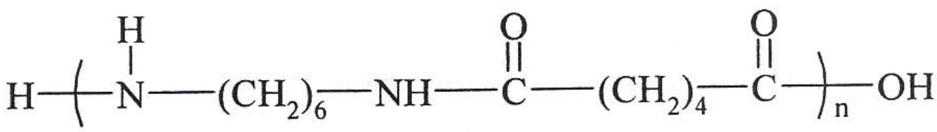
حيث يفترض عند التسمية بأن البوليمر تكون من انفتاح الإستر الحلقي (اللاكتون) ذو التركيب الآتي :



تيرفثالات الإيثيلين
ethylene terphthalate

ثانياً :

تسمى بعض البوليمرات التكثيفية الناتجة عن تكثيف مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة (بولي) وبينهما المقطع كو- (co-) كما في المثال التالي :



بولي (هكسا ميثيلين ثنائي أمين) – مشترك – أديبيل كلورايد
poly (hexamethylenediamine) –co-adipylchloride

تسمية الكوبوليمرات

Nomenclature of Copolymers

١) تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائياً

Nomenclature of Random Copolymer

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشوائياً من بلمرة مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع (Co) فمثلاً يسمى الكوبوليمر المتكون من الستيرين والبيوتادايين كما يأتي :

بولي ستايرين – مشترك - بيوتادايين

poly (styrene-co-butadiene)

ويسمى الكوبوليمر المتكون من ميثيل أكريلات والستيرين كما يأتي :

بولي (ميثيل ميثا أكريلات) – مشترك – ستيرين

Poly(methyl Methacrylate)-co-styrene

ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة، فمثلاً عند تسمية الكوبوليمر المتكون من

الستايرين والبيوتادايين والأكريلونتريل المعروف تجارياً بمطاط ABS، كما يأتي :

بولي (ستايرين – مشترك – بيوتادايين – مشترك – أكريلونتريل)
poly (styrene-co-butadiene-co-acrylonitrile)

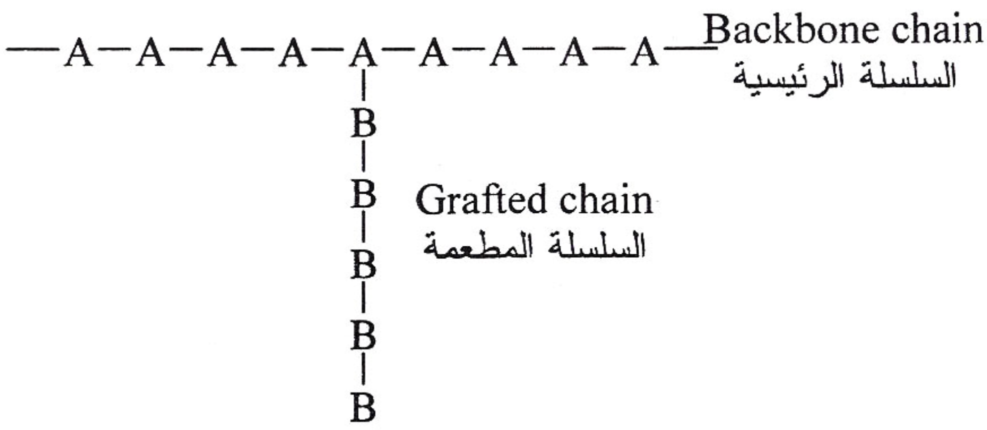
٢) تسمية الكوبوليمرات المتناوبة
Nomenclature of Alternating Copolymer

تسمية الكوبوليمرات المتناوبة التي تتناوب فيها المونومرات في السلسلة البوليمرية، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع (-co-) بالمقطع (alt) من المصطلح (alternative) والذي يعني (متناوب) وتسمى هذه الطريقة بطريقة (كريسا ceresa) فمثلاً يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الإيثيلين وأول أكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتي :

بولي (إيثيلين – متناوب – أول أكسيد الكربون)
poly(ethylene-alt-carbonmonoxide)

٣) تسمية الكوبوليمرات المطعمة
Nomenclature of Grafted Copolymers

فــي الكوبــوليمر المطعــم الــذي يتكــون مــن مونــومرين أو أكثــر أحدهما يكـون السلاسـل البوليمريـة الرئيسـية والآخـرون يكونـون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما مبين أدناه :



عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطـع (co) بـالحـرف (g) وهو أول حرف من الكلمـة (graft) التـي تعنـي (مطعم) كمـا فـي المثال الآتي :

بولـي (ستايرين – مطعم – أكريلو نتريل)

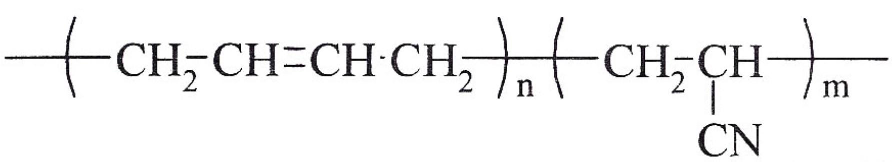
poly(styrene-g-acrylonitrile)

٤) تسمية الكوبوليمرات المتكتلة (بلوكية)
Block Copolymers

تتكـون سلاسـل هـذه الكوبـوليمرات مـن (بلوكـات) كتـل مـن المونومرات المكونة لها مرتبطة بعضها بـالبعض الآخر بـروابط كيميائية كما هو مبين في المخطط الآتي :

—A—A—A—A—B—B—B—B—A—A—A—A—

عند تسمية هذه الكوبـوليمرات يستبدل المقطـع (-co-) بـالحرف (b) الـذي مصـدره المصـطلح (block) فـيمكن تسـمية كوبـوليمر متكـون مـن بلوكـات مـن مونـومرين مثـل الأكريلونتريـل والبيوتادايين ذو التركيب :



كما يلي :

بولي (بيوتادايين – ب – أكريلونتريل)
poly(butadiene-b-acrylonitrile)

ثانياً : التسميات المبنية على أساس تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر

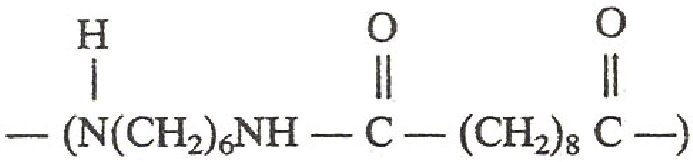
Nomenclature Based on the Structure of Repeating Unit)

يمكن تسمية البوليمرات نسبة الى تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر، بهذه الطريقة يمكن تسمية البوليمرات المشتقة من مونومرين أو أكثر. تجري هذه التسمية بوضع كلمة بولي قبل قوس يحتوي على اسم الوحدة التركيبية للبوليمر.

مثال توضيحي

البوليمر المحضر من :

هكسا ميثيلين ثنائي أمين (hexamethylene diamine) وحامض السباسيك (sebasic acid) يسمى إلى الوحدة التركيبية التي هي أميد والتي لها التركيب التالي :



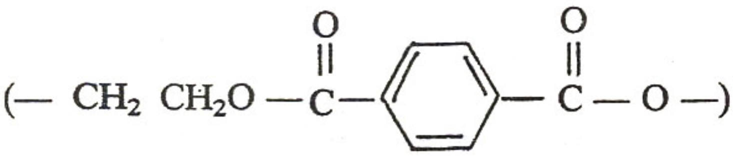
فيكون اسم البوليمر كالآتي :

بولي (هكسا ميثيلين سبساميد)

poly(hexamethylene sebasamide)

مثال توضيحي

البـوليمر المحضـر مـن إيثيلـين الجلايكـول وحـامض التيرفثاليـك يسمى نسبة الى الوحدة التركيبية للبوليمر النـاتج والتـي هـي استر لها التركيب التالي :



فيكون اسم البوليمر النـاتج كالآتـي :

بولي (تيرفثالات الإيثيلين)
poly(ethylene terphthalate)

إن هذه الطريقة للتسمية صـعبة التطبيـق بالنسـبة للبـوليمرات التـي يكون لـها تراكيـب كيميائية معقدة غيـر أنـها مألوفـة بالنسـبة لمعظـم البوليمرات المهمة صناعياً.

ثالثاً : التسميات التجارية أو التسميات المألوفة
Trade and Known Names

لقد أصبحت التسميات التجارية أكثر ألفة وشيوعاً في الإستعمال حتى من التسميات العلمية بالرغم من أن بعض التسميات التجارية ليست لها أية علاقة بالتركيب الكيميائي للبوليمر.

مثال توضيحي

تدعى البوليمرات المشتقة من الحوامض الثنائية الكاربوكسيل والداي أمينات (diamines)، والمعروفة علمياً تحت اسم البولي أميدات، بالنايلون (nylon) نسبة إلى التسمية التي أطلقها مكتشفها الأول كاروثرز (Carothers) الذي يشير فيها إلى عدد ذرات الكربون في الداي أمين والحامض بأرقام تلي كلمة نايلون على التوالي (الأرقام للدلالة على عدد ذرات الكربون في الحامض والأمين المكونة للبولي أميدات).

فمثلاً :

- نايلون – 6 : تعني أن البوليمر متكون من الكابرو لاكتام
- **نايلون – 66 : بولي (هكسا ميثيلين اديباميد) متكون من :**

١) حامض الأديبيك (adipic acid) :

$$(HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH)$$

٢) هكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylene diamine)

($H_2N-(CH_2)_6-NH_2$

- **نايلون - 106**

بولي (هكسا ميثيلين سباساميد)
poly (hexamethylene ebasamide)

- **تيفلون Teflon :**

بولي (رباعي – فلوروإيثيلين) -(CF_2-CF_2)–
poly (tetrafluroethylene)

- **PVC : -(CH_2-CH_2)-Cl**

بولي (كلوريد الفينيل)
poly (vinyl chloride)

أما البولي أميدات التي تحضر من مونومر واحد مثل :
الكابرولاكتام caprolactam أو 6 – أمينو حامض الكبرويك (6- aminocaproic) فيتبعها رقم واحد يشير إلى عدد ذرات الكربون في الوحدة المتكررة (repeating unit) فالبوليمر السابق (كابرو لاكتام) يدعى بالنايلون -6 (Nylon-6) .

إن التسميات التجارية بشكل عام تنقصها الدقة العلمية فإنها لا تعطي تفصيلات عن التركيب الكيميائي للبوليمر وقد يكون لنفس البوليمر أسماء تجارية مختلفة من شركات منتجة مختلفة. فالبوليمرات المحضرة من الفينول والفورمالدهيد تدعى أحياناً

ببـــوليمرات الفينـــول فورمالدهيـــد أو الراتنجـــات الفينوليـــة (phenolic resins) أو الفينوبلاســت (phenoplast). وقـد تستعمل أسماء تجارية لا علاقة لها مطلقاً بتركيب البوليمر. فمثلاً يـدعى بـولي (تترافلـوروإيثيلين) (polytetrafluroethylene) بالتفلون، ويـدعى البـولي (أكريلونتريـل) (polyacrylonitrile) بالبريسبكس (prespex).

وتسـتعمل التسـميات التجاريـة بكثـرة لسـهولتها ولتعقيـد التسـمية العلمية للكثير من البوليمرات.

رابعاً : التسميات المبنية على النظام العالمي

Nomenclature Based on IUPA

نظـراً لتعـدد التسـميات المسـتعملة للبـوليمرات ولتزايـد عـدد البـوليمرات المحضـرة صـناعياً فقد أصـبح من الضـروري إيجـاد نظـام عـام لتسـمية البـوليمرات أسـوة بالمركبـات العضـوية وغيـر العضـوية. وقـد ارتـأت اللجنـة العالميـة لتسـمية البـوليمرات (IUPAC Macromolecular Nomenclature Commission) فـي عـام ١٩٧٣-١٩٧٤م وضـع أسـس وقواعـد عامـة لتسـمية البوليمرات كما هو الحال في تسمية المركبات العضوية.

إن هذا النظام في التسمية غير مـألوف لـدى الكثيـرين وغيـر متبع إلا في عدد قليل من المراجع الدراسية، إلا أنـها الطريقـة الوحيدة فـي الوقـت الحاضـر المتبعـة فـي المراجـع العلميـة والـدوريات (journals) والمجلات العلمية والمعاجم العلمية.

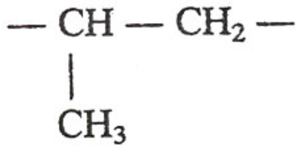
وفي هذه الطريقة من التسمية يجب مراعاة ما يلي :

تعيين وحدة التكوين المتكررة

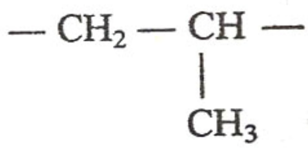
Constitutional Repeating Unit

إن تركيـب الوحـدة المتكـررة فـي هـذه التسـمية قـد يختلـف عـن تركيب المونومر أو المونومرات المحضر منها البوليمر، ويمكن

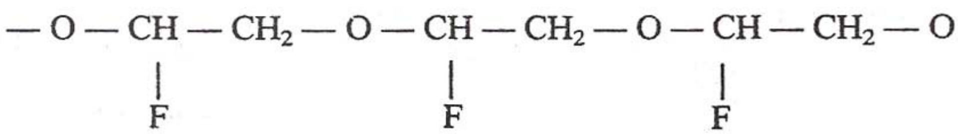
لكل بوليمر اختيار نوع واحد أو أكثر من الوحدات المتكررة فلو أخـذنا البـولي بـروبيلين فـيمكن اختيـار نـوعين مـن الوحـدات التكوينية وهي :

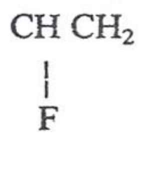


و

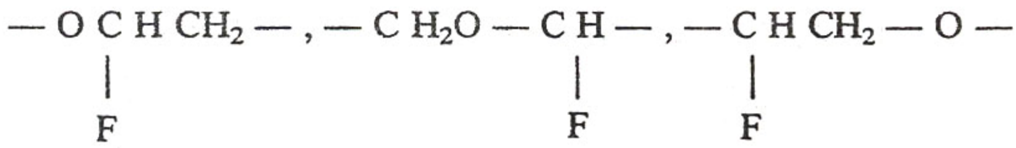


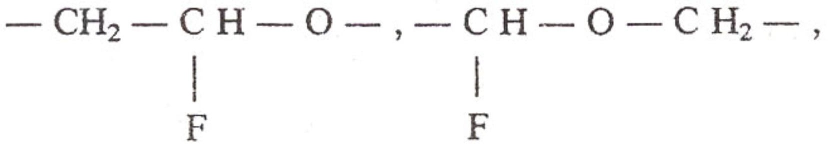
وفـي بعض الحـالات الأكثر تعقيداً يمكـن اختيـار عدة أنـواع من وحدات التكوين المكررة، فلو أخذنا البوليمر ذي التركيب التالي :

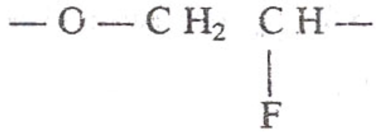




فيمكن اختيار الوحدات المتكررة التالية :







وقد وضعت بعض القواعد والأسس التي يجب مراعاتها عند اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمر وعند تسمية البوليمرات بهذه الطريقة، أهمها ما يلي :

قاعدة (١)

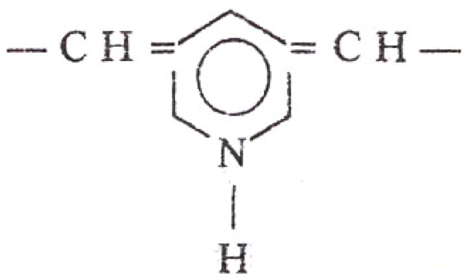
اختيار الوحدة المتكررة الثنائية التكافؤ (bivalent) في سلسلة البوليمر وتفضل على الوحدات المتكررة المتعددة التكافؤات كما هو مبين أدناه :

-CH=CH-

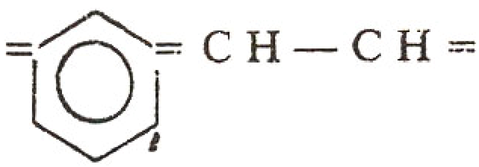
مفضلة على الوحدة المتكررة

= CH - CH =

والوحدة المتكررة :



مفضلة على الوحدة المتكررة



والوحدة المتكررة :

$$-CH = CHCH_2CH_2-$$

مفضلة على الوحدة المتكررة

$$= CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH =$$

قاعدة (٢)

يجب اختيار أبسط الوحدات المتكررة وأسهلها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين المتكررة بالمونومر الذي حضر منه البوليمر. فيسمى البولي إيثيلين وبولي (أكسيد الإيثيلين) حسب هذه التسمية بالبولي ميثيلين وبولي (أكسي إيثيلين) على التوالي :

$(-O-CH_2CH_2-)$	$(-CH_2-)$
بولـــي (أكســـي إيثيلـــن)	بولـــي ميثيليـــن
Poly (Oxyethylene)	Polymethylene

قاعدة (٣)

لا يجوز تجزئة وحدة التكوين المتكررة بل يفضل اختيار أكبر الوحدات المكونة للوحدة المتكررة وتسمية بقية الوحدات أو المجاميع كوحدات ثانوية.

مثال توضيحي

يسمى البولي بيوتادايين ذي الوحدة المتكررة التكوينية التالية :

$$- CH = CH - CH_2CH_2 -$$

بولي (١- بيوتينيلين)

poly(1- butenylene)

وليس

بولي (٢- بيوتينيلين)

(poly (2 - butenylene)

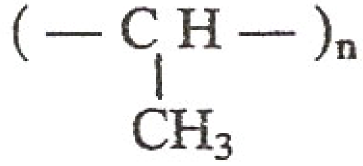
لأن الآصرة المزدوجة يجب أن تحمل أصغر رقم ممكن كذلك فإنه لا يسمى :

بولي (فينيل إيثيلين)

poly (vinyl ethylene)

لأنه تم تجزئة الوحدة المتكررة إلى وحدات أصغر ولكون اسم الوحدة المتكررة من مقطعين إذ يفضل اختيار الوحدة المتكررة

ذات المقطع الواحد أو التسمية ذات أقل عدد من المقاطع فتكون تسمية المركب ذي التركيب :



بولي (اثيليدين)
poly(ethylidine)

وليس

بولي (ميثيل ميثيلين)
poly (methyl methylene)

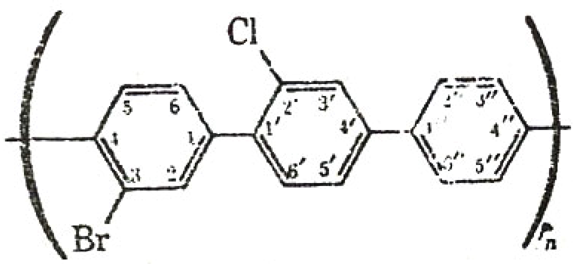
وذلك لتعدد مقاطع الوحدة المتكررة في التسمية الثانية.

قاعدة (٤)

يجب أن تحتل المجاميع المعوضة أصغر المواقع ترقيماً عدا الحالات التي يكون الترقيم ثابتاً، وعند تسمية الوحدة المتكررة ترتب المجاميع بحسب حروفها الهجائية الإنجليزية مع ذكر مواقع ارتباطها. ويجري ترقيم الوحدة المتكررة.

مثال توضيحي

- تكون تسمية البوليمر ذو التركيب التالي :



كما يلي :

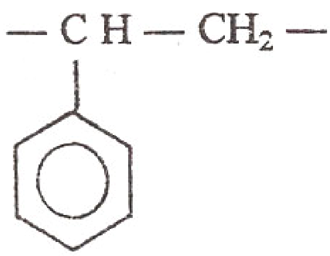
بولي (3- برومو -2 – كلورو – بارا – تيرفنيلالين -4,4")

poly (3- bromo -2'-chloro- p- terphenyl -4, 4" –ylene)

قاعدة (٥)

عند تسمية المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة يجب أن تختار المجاميع الأقل عدداً من حيث المقاطع وأبسطها فيكون للولي ستايرين ذي الوحدة المتكررة

مثال (١) :



التسمية التالية :

poly (1- phenylethylene)

وليس :

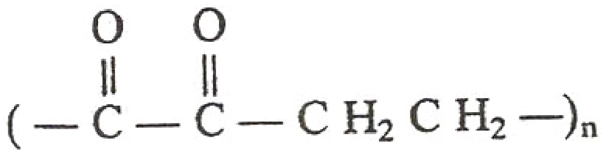
poly (benzylidinemethylene)

وكذلك ليس :

poly (1 – phenyldimethylene)

مثال (٢) :

يكون للبوليمر ذي التركيب :



التسمية التالية :

(١، ٢- داي أوكسوتترا ميثيلين)

poly (1, 2 – dioxo tetramethylene)

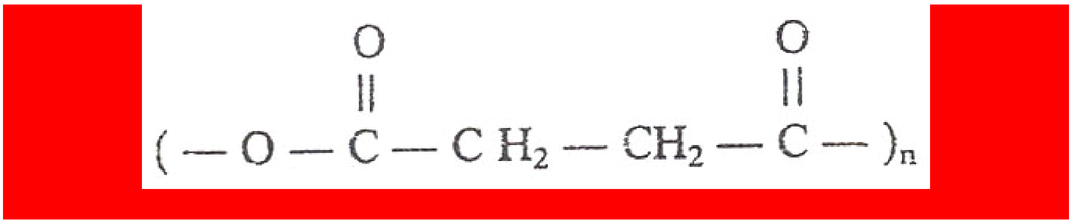
وليس :

بولي (سكسينيل)

poly (Succinyl)

لأن موقع مجموعتي الكربوكسيل في الوحدة المتكررة في التسمية الثانية هو (1, 4-) أما في الأولى فهو (1,2-) وهو المفضل.

- **تكون تسمية البوليمر ذي التركيب التالي :**



كما يأتي :

بولي (أوكسي سكسنيل)
poly (oxy succinyl)

وليس :

أوكسي (١، ٤ – داي أوكسو تترا ميثيلين).

وذلك لتعدد المقاطع في تسمية الوحدة المتكررة.

قاعدة (٦)

إذا كانـت وحـدة التكـوين المتكـررة تحتـوي علـى تراكيـب ثابتـة الترقيم فيحافظ على نفس الترقيم عند تسمية البوليمر مشيراً الـى مواقع ارتباط الوحدات المتكررة كما في تسمية البوليمرات ذوات التركيب التالية :

١) بولي (٢، ٤- بيريدين داييل)

poly(2,4 – pyridinediyl)

٢) بولي (٢، ٧- نفثالين)

poly (2,7- naphthalene)

٣) بولي (تراي سايكلو [٢، ٢، ١] هيبتيلين -٣، ٥)

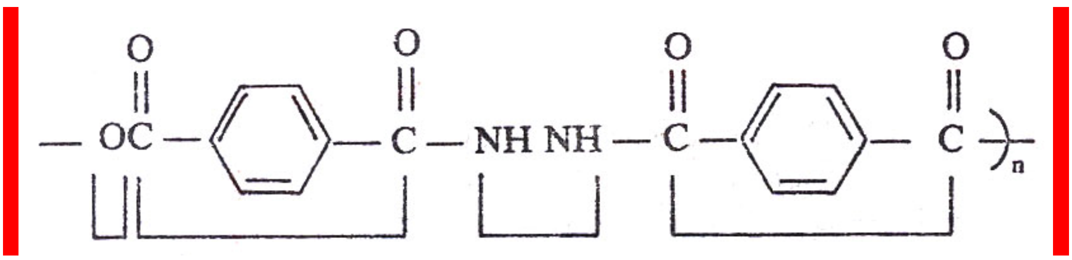
poly (tricycle[2.2.1] heptylene-3.5)

قاعدة (٧)

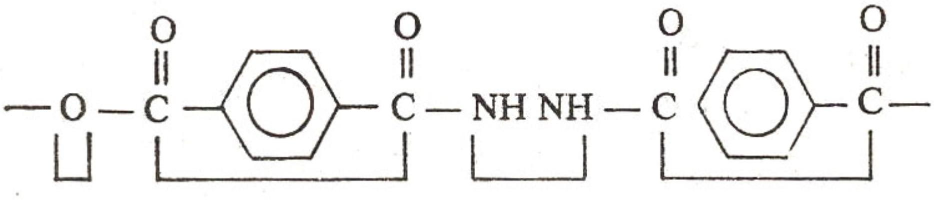
عند تسمية وحدات التكوين المتكررة المتكونة من عدة وحدات ثانوية (subunit) يجب اختيار الوحدة المتكررة بحيث يكون ترتيب الوحدات الثانوية فيها حسب الأفضلية وبموجب القواعد التي سنتحدث عنها في هذه الفقرة وبعد اختيار الوحدة المتكررة المناسبة ثم تسمية الوحدات الثانوية حسب ترتيبها في الوحدات المتكررة على أن تختار أكبر الوحدات الثانوية قدر المستطاع. فلو كانت الوحدة المتكررة متكونة من ثلاث وحدات ثانوية ولتكن (A, B, D) فيكون اسم البوليمر :

poly (A. B. D)

فعلى ضوء ذلك يمكن تسمية البوليمر ذو التركيب التالي كما يلي :



وحدة متكونة من أربع وحدات ثانوية :



بولي (أوكسي تيرفثالويل هايدرازو تيرفثالويل)
poly (oxo terphthaloyl hydrazo terphthaloyl)

وليس :

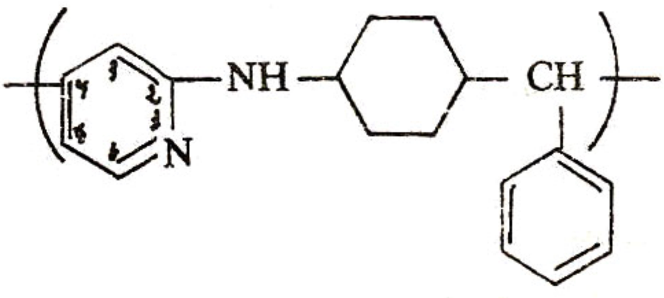
بولي (أوكسي كاربونيل – ١، ٤ – فنيلين باي كاربامويل – ١، ٤- فنيلين كاربونيل).

وذلك لاستخدام وحدات ثانوية صغيرة وتجزئة الوحدة المتكررة الى عدد أكبر من الوحدات الثانوية تكون أفضلية الوحدات الثانوية عند اختيار الوحدة المتكررة كما يلي :

أ) التراكيب الحلقية غير المتجانسة.
ب) السلاسل المحتوية على ذرات غير الكربون (hetro atom)
ج) الهيدروكربونات الحلقية والآروماتية.
د) السلاسل المحتوية على ذرات الكربون.

علماً بأن اختيار هذه الوحدات الثانوية لا يعتمد على وجود مجاميع معوضة أو ذرات مرتبطة بالسلسلة البوليمرية وعلى أن تكون الوحدة المتكررة ثنائية التكافؤ متى ما أمكن ذلك.

على ضوء ذلك يمكن تسمية البوليمر ذو التركيب التالي :



بولي (٢، ٤- بيريدين داينيل – ايمينو – ١، ٤- سايكلوهيكسيلين بنزيليدين)
poly(4,2-pyridine diylamino-1,4- cyclohexylene benzylidene)

قاعدة (٨)

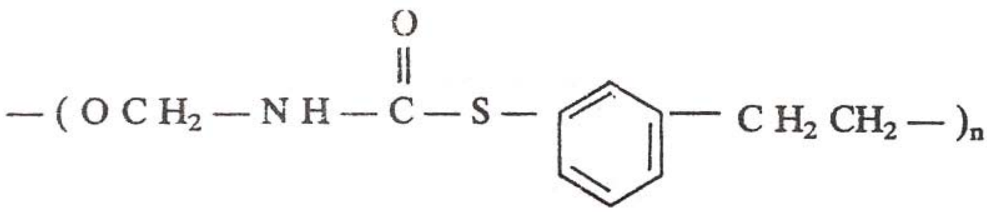
عند تسمية البوليمرات المحتوية على ذرات غير الكربون في سلاسلها فعند اختيار وحدة التكوين المتكررة يجب أن تبدأ الوحدة المتكررة بالذرة المختلفة (hetro atom). وفي حالة تعدد أنواع هذه الذرات غير الكربونية فيجب أن تتوالى حسب أفضليتها في الوحدة المتكررة. وقد اتفق على أن تكون أفضلية الذرات بالترتيب التالي :

O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B. Hg

وإن هذا الترتيب مأخوذ من تسلسل مواقعها في الجدول الدوري.
وعلى ضوء ذلك يمكن اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمرات التالية وتسميتها كما يأتي :

$$\left(-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-SiH_2(CH_2)_3- \right)_n$$

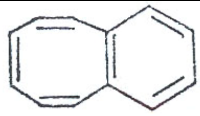
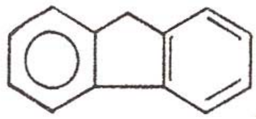
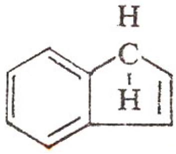
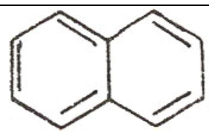
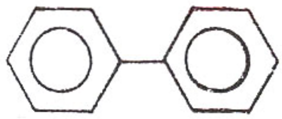
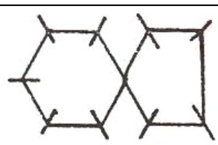
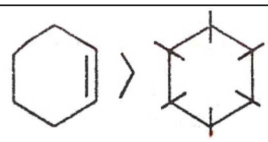
بولي [ايمينو (١- أوكسي إيثيلين) سيليلين تراي ميثيلين]
poly [imino (1- oxyethylene) silylene trimethylene]



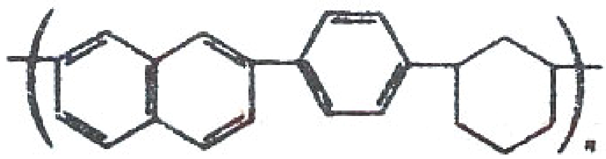
بولي (أوكسي ميثيلين ايمينو كاربونيل ثايو – ١، ٣- فنيلين إيثيلين).
poly (oxy methylene amino carbonyl) thio-1,3- phenylene ethylene

قاعدة (٩)

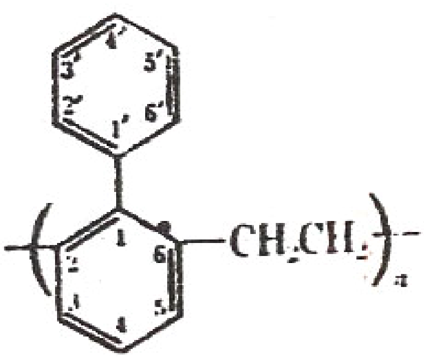
عنـد اختيـار الوحـدة المتكـررة التكوينيـة للبـوليمرات المحتويـة علـى التراكيب الأروماتية والتراكيب الحلقية والسلاسل الكربونية فيجب أن يكـون ترتيبهـا فـي الوحـدة المتكـررة علـى النحـو التـالي : **<u>التراكيـب الأروماتيـة، ثـم الحلقيـة، وثـم السلاسـل المفتوحـة</u>**، وهـذه تتبـاين فـي أفضليتها من حيث عدد الحلقات في المركب وكبر حجم الحلقة، بازدياد عدد ذرات الكربون المشتركة بين الحلقات وكلما قل عدد ذرات الكربون المهدرجة. وندرج فيما يلي بعض الأمثلة على هذا النوع من الأفضلية بالنسبة للمركبات الأروماتية والحلقية :

السبب	الأقل تفضيلاً	الأكثر تفضيلاً
عدد الحلقات		
كبر حجم الحلقات		
عدد ذرات الكربون المشتركة		
نسبة الى قلة عدد ذرات الكربون المهدرجة		

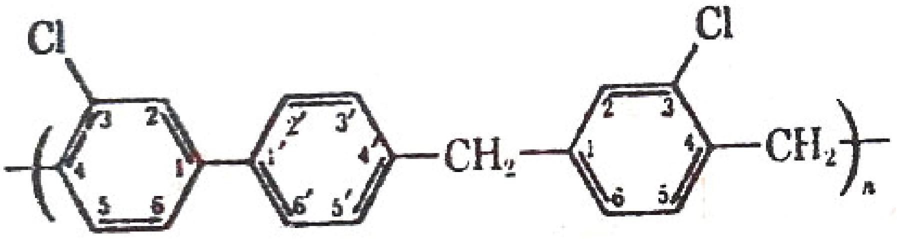
ولتوضيح هذه النقطة ندرج بعض الأمثلة على تسمية البوليمرات المحتوية على مثل هذه التراكيب.



بولي (٢، ٧- نفثالين – ١، ٤- فنيلين – ١، ٣- سايكلوهكسيلين).
Poly(2,7 – naphthalene- 1, 4- phenylene -1,3 – cyclohexylene)



بولي (٢، ٦- باي فنيلين إيثيلين)
poly (2,6 – biphenylene ethylene)



بولي (٣- كلورو -٤،٤ – باي فنيلين) ميثيلين (٣- كلورو ١، ٤- فنيلين) – ميثيلين

Poly (3-chloro - 4,4' – biphenylene) methylene

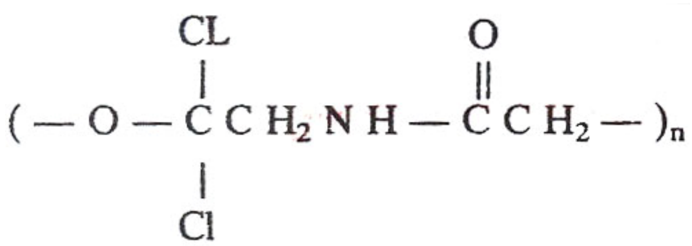
(3- chloro -1, 4- phenylene) methylene]

قاعدة (١٠)

إذا كانت وحدة التكوين المتكررة في البوليمر متكونة من نوعين أو أكثر من الوحدات الثانوية بهيئة سلاسل مفتوحة فتكون الأفضلية بين الوحدات الثانوية على النحو التالي :

أ) تزداد الأفضلية بازدياد عدد المجاميع المعوضة في الوحدة الثانوية.

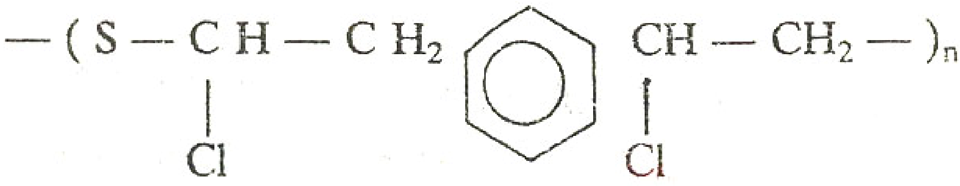
مثال توضيحي :



بولي (أوكسي (١، ١- داي كلورو إيثيلين) إيمينو (١- أوكسو إيثيلين)
poly (oxy (1,1- dichloroethylene) amino (1- oxoethylene)

ب) الوحدات الثانوية التي تحتل المجاميع المعوضة فيها الموقع ذو الرقم الأصغر.

مثال توضيحي :

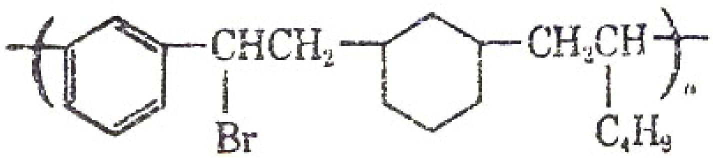


بولي (ثايو (١- كلوروإيثيلين) -١، ٣- فنيلين (١- كلورو إيثيلين)

poly [thio (1- chloroethylene) 1,3 – phenylene (1- chloroethylene)]

ج) ويعتمد على الترتيب الهجائي (alphabetical) للمجاميع المعوضة

مثال توضيحي :



بولي [١، ٣- فنيلين (١- برومو إيثيلين) – ١، ٣- سايكلو هيكسيلين – (٢- بيوتيل إيثيلين)]

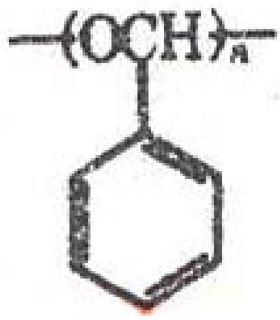
poly[1,3- phenylene (1- bromo ethylene)-1,3-cyclohexylene (2-butyl ethylene

قاعدة (١١)

بالنسبة للمجاميع المعوضة المرتبطة بالوحدة المتكررة سواءً كانت حلقية أو أروماتية أو أليفاتية فعند التسمية يتبع ما يلي :

أ) يدمج اسم المجموعة المعوضة على الوحدة المتكررة الثانوية متى ما أمكن ذلك إذا كان الإسم يخضع لقواعد التسمية المعروفة للمركبات العضوية.

مثال توضيحي :



بولي (أوكسي بنزيليدين)
poly (oxybenzylidene)

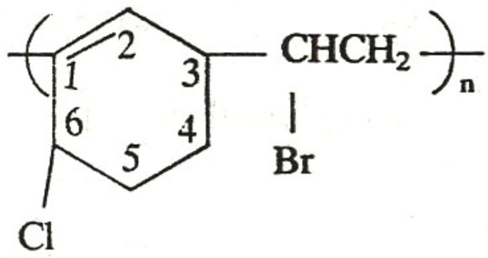
وليس :

بولي (أوكسي (فنيل ميثيلين)
poly (oxyphenylmethylene)

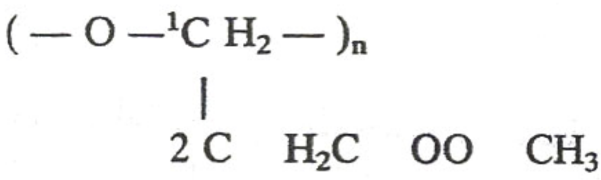
ب) فـي حالـة عـدم إمكـان دمـج المجموعـة المعوضـة مـع اسـم الوحدة الثانوية.

فـي هذه الحالـة يجـب بيـان موضـع ارتبـاط المجموعـة المعوضـة بالوحدة المتكررة وذلك بترقيم الوحدة المتكررة.

مثال توضيحي :



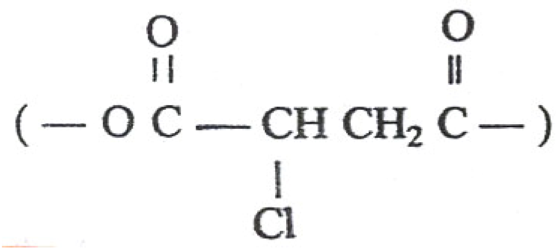
بولي (٦- كلورو -١- سايكلوهكسين -١، ٣- يلين) (٢- برومو إيثيلين).
poly [(6-chloro-1-cyclohexene-1,3-ylene) (1-bromoethylene)]



بولي [أوكسي ٢- (ميثوكسي كاربونيل) إيثيليدين]
poly [oxy 2-(methoxycarbonyl) ethylidine]

ج) في حالة وجود مجاميع معوضة على وحدات متكررة مألوفة الإسم والتركيب فيمكن استخدام الإسم المألوف للوحدة المتكررة مع بيان موقع التعويض.

مثال توضيحي :

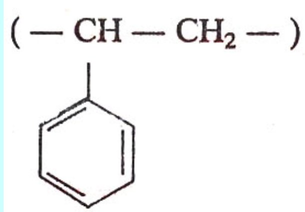


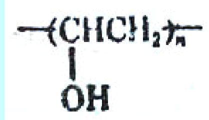
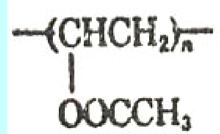
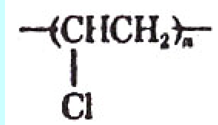
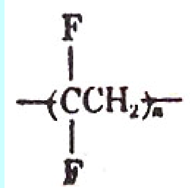
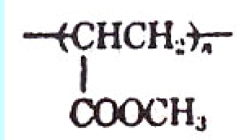
بولي [أوكسي (٢- كلورو سكسينيل)

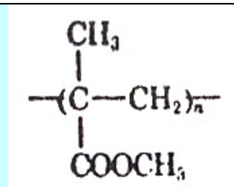
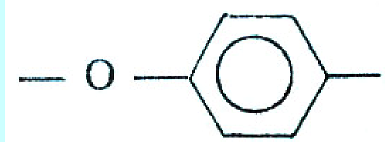
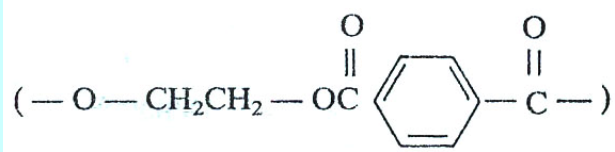
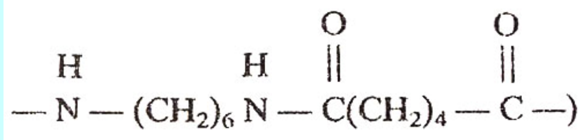
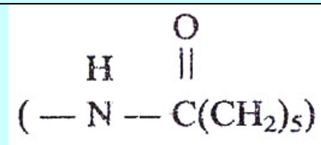
[poly [oxy (2- chlorosuccinyl)]

يلاحظ باتباع الخطوات السابقة الذكر إمكان تسمية العديد من البوليمرات المعقدة التركيب والتي لا يمكن تسميتها بالطرق الأخرى. وفي الجدول (١) أمثلة على بعض أنواع التسمية المألوفة لبعض البوليمرات المهمة صناعياً إضافة الى التسمية العالمية حسب طريقة (IUPAC) (أيوباك).

جدول (١) : أمثلة على بعض أنواع التسمية المألوفة لبعض البوليمرات المهمة صناعياً إضافة الى التسمية العالمية حسب طريقة (IUPAC) (أيوباك).

تريب البوليمر	الإسم المألوف	التسمية حسب IUPAC
$(-CH_2CH_2-)n$	بولي إيثيلين	بولي إيثيلين
$(-CH(CH)_3CH_2-)n$	بولي بروبيلين	بولي بروبيلين
$(-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-)$	بولي أيزوبيوتيلين	بولي (١، ١- داي ميثيل إيثيلين)
$(-CH=CH\ CH_2\ CH_2-)$	بولي بيوتادايين	بولي (١- بيوتينيلين)
$(-\overset{CH_3}{CH}=CH\ CH_2-CH_2-)$	بولي أيزوبرين	بولي (١- ميثيل – ١ – بيوتينيلين)
	بولي ستيرين	بولي (١- فنيل إيثيلين)
$(-\underset{CN}{CH}\ CH_2-)$	بولي (أكريلو نتريل)	بولي (١- سيانو إيثيلين)
تريب البوليمر	الإسم المألوف	التسمية حسب IUPAC

التسمية حسب IUPAC	الإسم المألوف	تريب البوليمر
بولي (١- هيدروكسي إيثيلين) poly (1- hydroxyl ethylene)	بولي (كحول الفينيل) Poly (vinyl alcohol)	
بولي (١- اسيتوكسي إيثيلين) poly (1- acetoxy ethylene)	بولي (خلات الفينيل) poly (vinyl acetate)	
بولي (ا- كلورو إيثيلين) poly (1- chloroethylene)	بولي (كلوريد الفينايل) poly (vinyl chloride)	
بولي (١، ١ – داي فلورو إيثيلين) poly (1,1-diflouroethylene)	بولي (فلوريد الفينيليدين) poly (vinylidene fluoride)	
بولي (داي فلورو ميثيلين) poly (difluoromethylene)	بولي (تترافلورو إيثيلين) poly (tetraflouro ethylene)	$-(CF_2CF_2)_n$
بولي [١ – (ميثوكسي كربونيل)- إيثيلين] poly [1-(methoxy carbonyl)ethylene]	بولي (أكريلات الميثيل) poly(methyl acrylate)	

بولي [(ميثوكسي كربونيل)- ميثيل إيثيلين] poly[1-(methoxycarbonyl)-1-methylethylene]	بولي (ميثيل ميثا أكريلات) poly(methyl Methacrylate)	
بولي (أوكسي ميثيلين)	بولي فورمالدهيد	$(-O-CH_2-)$
بولي (أوكسي إيثيلين).	بولي (أوكسيد الإيثيلين)	$(-OCH_2-CH_2-)$
بولي (أوكسي – ١، ٤- فينيلين) poly (oxy-1,4-phynylene)	بولي (أوكسيد الفينيلين)	
بولي (أوكسي إيثيلين أوكسي تيرفثا لويل)] poly (oxyethylene oxy terephthalate)	بولي (تيرفثالات الإيثيلين)	
بولي (ايمينو هكسا ميثيلين امينو اديبويل) poly (amino methylene amino adipoil)	بولي هكسا ميثيلين (اديب – اميد) نايلون - 66	
بولي [ايمنو(١-أوكسو هكسا ميثيلين)] poly (amino -1- oxohexmethylene)	بولي (كابرولاكتام) نايلون - 6	

ملخص للتسمية الكيميائية حسب النظام العالمي للتسمية IUPAC

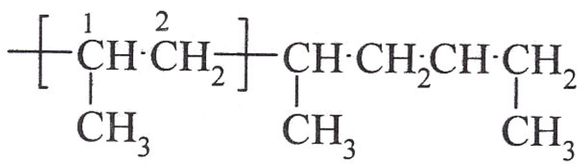
في هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة (repeating unit) في سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة في تسمية الوحدة المتكررة منها :

أ) أن تحتل المجاميع المعوضة (إن وجدت) أصغر المواقع ترقيماً.

ب) إذا كانت في السلسلة البوليمرية ذرات غير الكربون مثل الأكسجين والنيتروجين والكبريت وغيرها فيجب أن تعطى هذه الذرات الأولوية في ترقيم ذرات الوحدات المتكررة، ولكي يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفي حالة وجود أكثر من نوع من هذه الذرات في السلسلة الرئيسية فتكون الأفضلية في الترقيم كما يأتي :

O, S, Se, Te, N, P, As, B, Bi ... الخ.

ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعاً نفس الأسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية، فعلى هذا الأساس تتم تسمية البوليمر الآتي :



بولي (١ – ميثيل – إيثيلين)

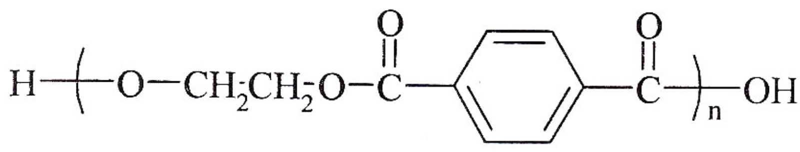
poly(1-methylethylene)

ويمكن تسمية :

بولي (تيرفثالات الإيثيلين)

poly(ethyleneterphthalate)

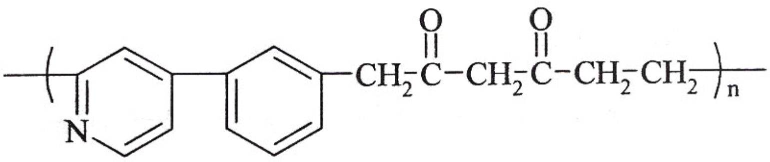
حسب هذه الطريقة كما يلي :



poly (oxy-ethylene-oxy-terphthaloyl

بولي (أوكسي إيثيلين – أوكسي – تيرفثالويل).

وبهذه الطريقة تسمى البوليمرات ذات التركيب المعقد كالبوليمر التالي :



poly{2,4-pyridinyl-[4-(2-chloroethyl)-(1,3-phenylene]-(2,4-dioxo-hexamethylene)}

بولي (٢، ٤- بيريدينيل [٤- (٢- كلورإيثيل-(١، ٣- فنيلين]-[٢،٤- داي أوكسي- هكساميثيلين).

وبشكل عام فهناك نقطتان مهمتان جديرتان بالإهتمام، الأولى تخص استعمال الأقواس عند تسمية البوليمرات وخاصة في وجود أسماء متكونة من أكثر من مقطع واحد، فعند تسمية البوليمر :

–(-CH_2-CH_2-O)

بولي أكسيد الإيثيلين

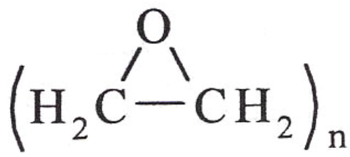
polyethyleneoxide

أو :

بولي (أكسيد الإيثيلين)

poly(ethyleneoxide)

فإن التسمية الأولى (polyethyleneoxide) بدون استخدام الأقواس – قد لا تعني البوليمر المعني، بل تعني البوليمر ذو التركيب :



والنقطة الأخرى الجديرة بالملاحظ هي الارتباك الحاصل من استخدام الأسماء المختصرة للدلالة على أسماء البوليمرات، فمثلاً قد يعبر عن البولي ستايرين بالرمز (PS) ولكن هذا الرمز قد يعني بولي سلفونات (PS) أو قد يعني بولي سايلوسكان (polysiloxanes) (PS)... وغيرها لذلك يفضل تجنب استخدام الأسماء المختصرة في الكتابات العلمية.

الفصل الثالث

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and their Classification

الفصل الثالث

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and their Classification

أولاً : التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

Classification Based on Sources

تصنف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة أصناف رئيسية :

أ) البوليمرات الطبيعية المصدر (Natural Polymers)

وتنقسم هذه البوليمرات الى :

١) بوليمرات من مصدر عضوي (Organic)

تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك :

السليلوز، النشأ، الصمغ العربي، القطن، المطاط الطبيعي، الحرير، البروتينات، الأحماض النيكيولية، الصوف، الشعر، الجلد، وغيرها. وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فإن استخداماتها محدودة نسبياً.

٢) بوليمرات من مصادر غير عضوية (Inorganic)

مثل : الأسبستوس – الجرافيت – الزجاج.

ب) البوليمرات المحضرة صناعياً (البوليمرات الصناعية) Synthetic Polymers

وهذه تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل هذه الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً. وهذه تشتمل على البلاستيكات المختلفة، المطاط الصناعي، والألياف الصناعية وغيرها.

وينقسم هذا النوع الى :

١) بوليمرات عضوية

مثل البولي أستر – البولي أميد – البولي إيثيلين – البولي أكريليك – البولي كربونات – البولي بروبيلين – وغيرها.

٢) بوليمرات غير عضوية

مثل بوليمرات البولي سيليكون.

ج) البوليمرات الطبيعية المحورة
Modified Natural Polymers
بوليمرات معاد تصنيعها من بوليمرات طبيعية

وتشتمل هذه على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجري عليه بعض التحويرات إما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة في البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس.

ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة : خلات السليلوز (cellulose acetate)، نترات السليلوز (cellulose nitrate)، سليلوز مرسب (فسكوز)، سلوفان، صوف صناعي، القطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها.

ويمكن توضيح أهمية هذه البوليمرات بأخذ خلات السليلوز كمثال. إن السليلوز بوليمر طبيعي صعب الذوبان في معظم المذيبات العضوية ولا ينصهر لذلك، فإن تصنيعه صعب جداً بشكله الطبيعي وذلك بسبب الأواصر الهيدروجينية القوية الموجودة فيه والتي تقلل من ذوبانه وانصهاره. ولكن عند تحويل عدد من مجاميع الهيدروكسيل في كل وحدة تركيبية من السليلوز إلى استر الخلات (بحدود ثلاثة مجاميع أو أقل) فإن خلات

السليلوز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية وبالنتيجة يمكن تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية أو رقوق بلاستيكية (Films) وغيرها من الإستخدامات الأخرى.

ثانياً : التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر
Classification Based on the Chemical Nature of Polymer

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية الى ثلاثة أصناف رئيسية :

أ) البوليمرات العضوية Organic Polymers

تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية (وحدات تركيبية عضوية متكررة) أو أنها ناتجة من مصدر عضوي. وهذه أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة في الوقت الحاضر.

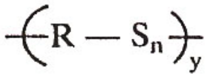
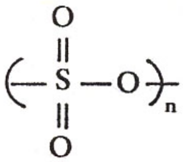
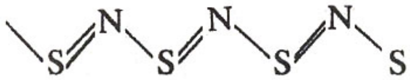
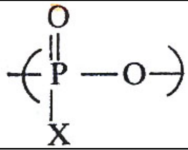
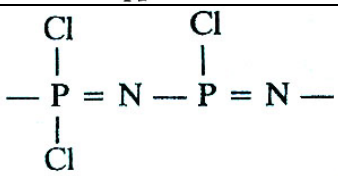
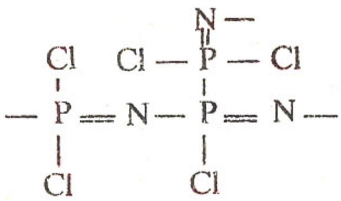
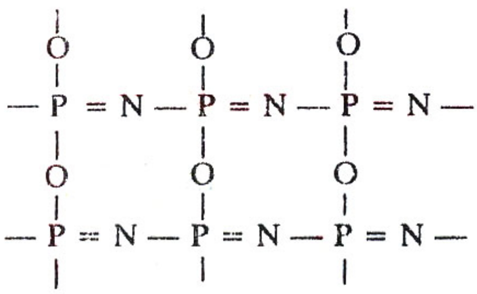
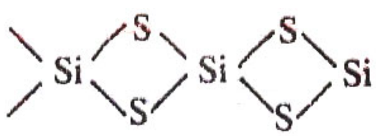
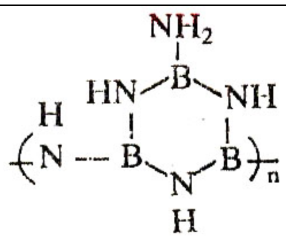
ب) البوليمرات غير العضوية (لا عضوية بحتة) Pure Inorganic Polymers

وهذه البوليمرات تتكون عادة من مركبات غير عضوية. وتتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون (-Si-) فقط أو النيتروجين (-N-) أو الفوسفور والنيتروجين معاً (-P-N-) أو البورون والنيتروجين (-B-N-).

وتمتاز مثل هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولفعل المواد الكيميائية. هنالك عدد كبير من هذه البوليمرات المحضرة من مركبات الكبريت والفوسفور والسليكون والبورون. ويبين الجدول (١) تركيب بعض أنواع البوليمرات غير العضوية وبعض خواصها الفيزيائية والكيميائية.

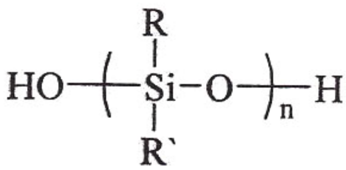
إلا أن الإستخدامات الصناعية لهذه البوليمرات محدودة في الوقت الحاضر عدا بوليمرات السيليكون (silicon polymers) التي تستخدم في صناعة الألياف الزجاجية (glass fibers) والبولي سيليكات (أسبستوس (poly silicates) وبولي أكسيد السيليكون (الزجاج) وغيرها.

جدول (١) تركيب بعض البوليمرات غير العضوية

البوليمر	التركيب الكيميائي	الخواص
بولي كبريتيد polysulphide		
بولي (أكسيد الكبريت) poly (sulphure oxide)		
بولي نتريد الكبريت poly (sylphonitide)		
بولي (أكسي هاليد الفوسفور) poly (oxyphosphohalide)		ذو مقاومة جيدة للحرارة
بولي (كلوريد الفوسفونتريليك) poly(phosphonitrilic chloride)		يتفكك فوق 350 ºC
بولي فوسفازين polyphosphazene		مقاوم جيد للحرارة ينصهر فوق 1000 ºC
بولي (أوكسونتريد الفوسفور) polyphospho-oxonitride		
بولي (ثنائي كبريتيد السيليكون) poly (silicon disulphide)		مقاوم جيد للحرارة، يتسامى عند تسخينه فوق (1200 ºC)، يكون ألياف شبيهة بألياف الاسبست.
بولي (بورازول) poly borazole		بوليمر ينصهر فوق 300 ºC لا يذوب في معظم المذيبات العضوية

ج) البوليمرات العضوية – غير العضوية
(Organic – Inorganic Polymers)

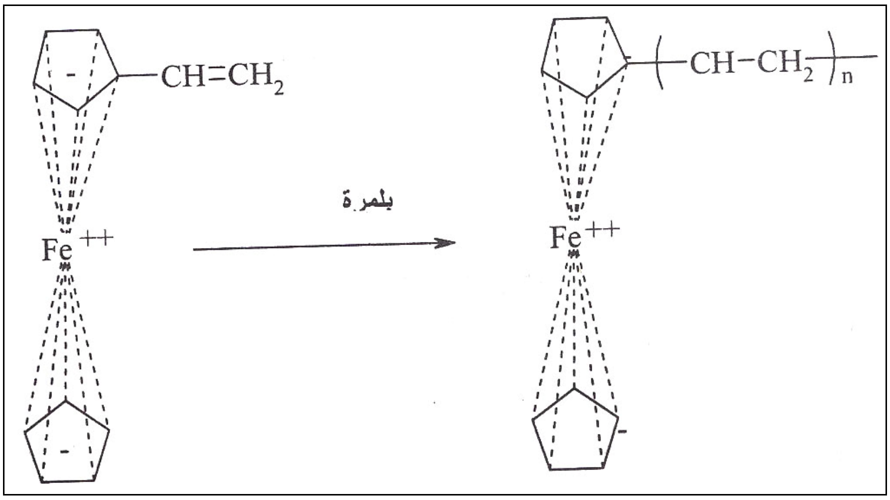
يشمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحوي على بعض العناصر المعدنية إضافة إلى وجود بعض المجاميع العضوية. تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة. ومن الأمثلة على هذا الصنف بوليمرات السيليكون Silicon Polymers. وأدناه الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في إحدى أنواع هذه البوليمرات :



حيث (R, R') تمثل مجاميع عضوية مختلفة.

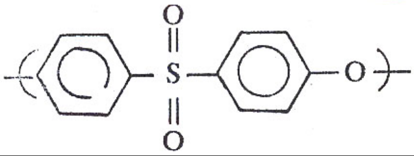
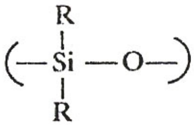
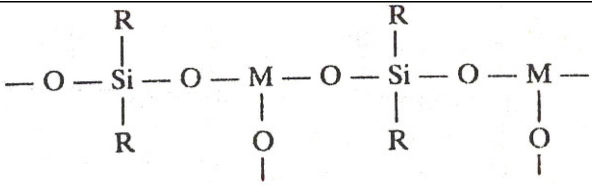
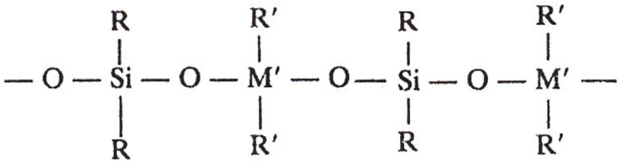
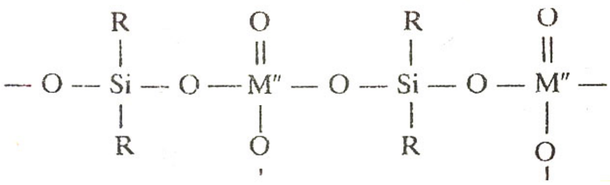
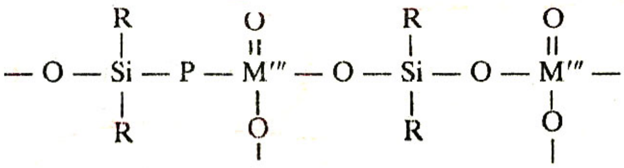
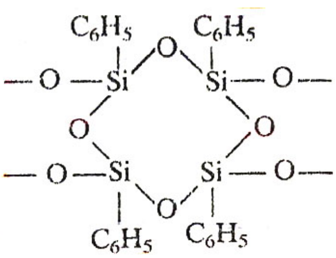
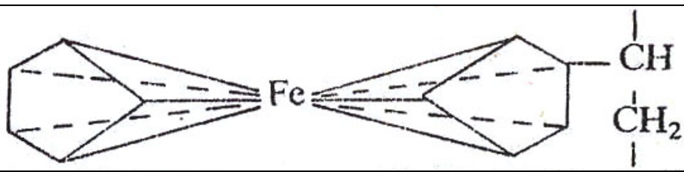
ويمكن أن يصنف هذا النوع الى بوليمرات متضمنة ارتباطات معدنية (co-ordination polymers) ويسمى في بعض المصادر بـ (metal chelate polymers) حيث يدخل أيون معدني (metal ion) ضمن السلسلة البوليمرية العضوية بحيث تكون الرابطة بين العنصر المعدني والجزء العضوي من الجزيئة هي رابطة تناسقية (co-ordination bond). ويمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونومرات تحتوي

على الأيون المعدني، ومن الأمثلة على ذلك المونومرات الحاوية على الفيروسين (ferrocine) كما هو مبين أدناه :



ويبين الجدول (٢) بعض الأنواع الهامة من هذه البوليمرات.

جدول (٢) بعض أنواع البوليمرات العضوية ــ غير لعضوية

بولي سلفون Polysulphone	
بولي سيلوكسان Polysiloxane	
بولي (سيلوكسانات المعدنية) Poly (Metalosiloxane) (M = Al, B)	
M = Sn, Ge	
M" = Ti	
M''' = P, AS	 
بولي (فينيل فيروسين) Poly (Vinylferrocene)	

ثالثاً : التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Classification of Polymers Based on Technological Aspects

تصنيف البوليمرات وفقاً لخواص البوليمر الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين

تصنف البوليمرات بالإعتماد على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية الى الأصناف التالية :

أ) البلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics

وهي مواد بوليمرية صلبة القوام (hard) عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة (soften) وتتحول الى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد، وإذا زيدت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تنصهر وتسيل (تسمى ببوليمرات الثيرموبلاستيك (thermoplastic)، وهي تكون معظم البوليمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية. وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تسمى هذه البوليمرات أحياناً بالبلاستيكات المطاوعة للحرارة (thermoplastics). وهنالك العديد من البوليمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها : البولي إيثيلين

(polyethylene)، البـولي سـتيرين (polystyrene)، البـولي كربونـــات (polycarbonates)، البـــولي (كلوريـــد الفينيـــل (poly(vinylChloride)، البـــــــــــولي بـــــــــــروبيلين (polypropylene) وغيرها.

يتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة، فبتأثير الحرارة تتحول الى منصـهرات. فعندما تقترب درجة الحرارة من درجة انتقالها الزجاجية تصبح مرنـة ثم تـزداد مرونتها بتحوله إلى منصـهرات لزجة. وعند خفض درجة حرارة المنصـهر تسترجع حالتها الصلبة القويـة. وتستغل هذه الخاصية فـي تصـنيع هـذا الصـنف المهـم مـن البـوليمرات، ويعتبـر هـذا الصنف من أكثر البوليمرات أهميـة صـناعياً. ومن الأمثلة علـى بـوليمرات هـذا الصـنف : بـولي إيثيلـين، بـولي بـروبيلين، بـولي ستيرين، بولي (كلوريد الفينيل) وغيرها.

ب) البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة) Thermosetting Polymers

ويشمل هذا الصـنف البوليمرات التـي لا تنصـهر بالتسخين ولكن يسـاعد التسـخين علـى ثباتهـا فـي شـكلها النهـائي (تتصـلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها الى الشكل المطلوب في

قوالــــب خاصــــة) وتســـمى ببــــوليمرات الثيرموســــت (thermosetting).

تعاني هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسـل البوليمريـة وتصـبح هـذه البـوليمرات بعـد معاملتهـا الحراريـة غيـر ذائبـة وغيـر قابلـة للانصـهار رديئـة التوصـيل للحـرارة والكهربائيـة. تسـتخدم هـذه البـوليمرات كمـواد عازلـة للحرارة والكهربائيـة وتـدخل فـي العديـد من الصـناعات الكهربيـة والمنزلية. وهي تشكل البوليمرات التـي تـدخل فـي الإستخدامات الصناعية الخاصة ومن الأمثلة علـى هذه البوليمرات : راتنجـات الفينـول فورمالدهيد، راتنجـات اليوريـا فورمالدهيد والإيبوكسـي، وبعض البولي أسترات المتشابكة وغيرها.

صفات البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة)

وتكون هذه البوليمرات :

- معقدة التركيب ومتشابكة (crosslinked) الجزيئات.
- وتمتـاز بأنهـا صـلبة القـوام (hard) وعديمـة الـذوبان فـي المذيبات الشائعة.
- وذات مقاومة عالية تجاه الحرارة (غير قابلة للانصهار بفعل الحرارة).

- وتكون غير موصلة للحرارة والكهرباء (رديئة التوصيل)، ولذلك تستعمل عادة في صناعة المعدات والأجزاء العازلة للحرارة والكهرباء.

تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics) إلى بوليمرات غير مطاوعة للحرارة

ويمكن تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics) إلى البوليمرات غير المطاوعة بطرق كيميائية أو فيزيائية.

من الطرق الكيميائية :

إضافة بعض المركبات التي تعرف بمركبات شابكة (crosslinking agents) إلى البلاستيكات ثم تسخينها معاً فتحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر متشابك (crosslinked polymer).

من الطرق الفيزيائية

تعريض البلاستيك إلى أشعة ذات طاقة عالية (high energy radiation) تؤدي إلى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر.

ج) البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers

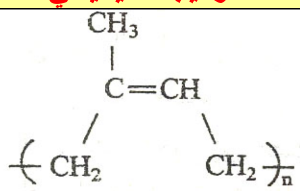
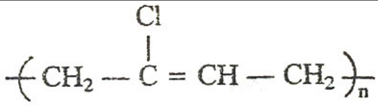
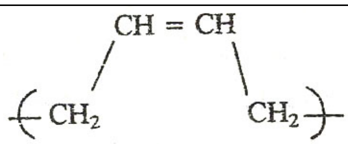
للبوليمرات المرنة المتمثلة بالمطاط بأنواعه صفات متميزة كالاستطالة (extensibility or elongation) بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص (resilience or resiliency).

إن قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على طبيعة الجزيئات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية بحيث أن معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة. وبصورة عامة تكون درجة حرارة الإنتقال الزجاجية للبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التي تستخدم فيها حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة في الحركة الموضعية.

وتتميز البوليمرات المرنة بانخفاض درجة انتقالها الزجاجية (T_g) .

هناك أنواع مختلفة من البوليمرات مستعملة صناعياً بمثابة بوليمرات مرنة ويبين الجدول (٣) أهم هذه الأنواع من البوليمرات.

جدول (٣) أهم البوليمرات المرنة (أنواع المطاط الصناعي)

المطاط	التركيب الكيميائي	تاريخ إدخال صناعته
المطاط الطبيعي بولي (سس ١، ٤- أيزوبرين).		-
النيوبرين (بولي كلوربرين)		1931
مطاط النتريل nitrile rubber	كوبوليمرات البيوتادايين - أكريلونتريل	1937
مطاط س . ب (S. B. Rubber)	كوبوليمرات الستيرين – بيوتادايين	1937
مطاط البيوتيل butyl rubber	كوبوليمرات الأيزوبيوتين – أزيوبرين (نسبة لايزوبرين (0.6 – 3.5 %)	1934
مطاط البيوتادايين (butadiene rubber)	بولي بيوتادايين (سس – ١، ٤ – ترانس – ١، ٤ و ١، ٢)	1961
البولي بيوتادايين المحتوي على نسبة عالية من الأيزومير سس		1960
بولي أيزوبرين	سس ١، ٤ – بولي أيزوبرين الصناعي	1961
مطاط الإيثيلين بروبلين	كوبوليمرات الإيثيلين – بروبيلين	1962
مطاط الإيثيلين بروبيلين	كوبوليمرات الإيثيلين – بروبيلين والدايين.	1963

د) الألياف Fibers

وتشمل هذه البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الأقمشة والفرش، وتكون هذه البوليمرات عادة من النوع المتبلور (crystalline polymer) وذات قوى تماسك كبيرة بين جزيئاتها.

يتميز هذا الصنف من البوليمرات بمواصفات خاصة :

- كالقوة والمتانة.
- وقابليتها على التبلور.
- ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب باتجاه محور الليف لكي تكسبه القوة والمتانة.
- ويجب أن تكون درجة انتقالها الزجاجية (T_g) مرتفعة نسبياً تقاوم ظروف الإستخدام كالغسل والكوي وغيرها.
- ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة لكي يمكنها أن تتراص باتجاه محور الليف.
- ويجب أن تكون القوى الجزيئية فيها عالية. لذلك يستوجب أن تحتوي سلاسل البوليمر على مجاميع مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها.

- ويجب أن تكون هذه البوليمرات ثابتة تجاه الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل تحت ظروف الغسل والإستخدام.
- ويجب أن تكون قادرة على تقبل الأصباغ (لها قابلية جيدة للصباغة) وذات قابلية لامتصاص الرطوبة الناتجة عن العرق لتبديد الشحنات المستقرة (Static Charges) الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم.
- من مواصفاتها منع الشحنات المستقرة.

ومن أهم بوليمرات هذا الصنف :

- النايلون (البولي أميدات).
- البولي أسترات الخطية.
- بولي (أكريلو نتريل) (الألياف الأكريلية).
- البولي بروبيلين وغيرها.

هـ) اللواصق والمواد الطلائية Adhesive and Coatings

تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية. إن نوعية السطوح اللاصقة هي التي تحدد طبيعة البوليمر المناسب لالتصاقها فإذا كانت السطوح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة لأن الإلتصاق

في هذه الحالة **<u>يكون بسبب التداخل الفيزيائى لسلاسل البوليمر اللاصق بين السطحين.</u>**

أما إذا كانت السطوح غير نفاذة كالمعادن والزجاج وغيرها ففي هذه الحالة يجب أن يكون البوليمر حاوياً على مجاميع مستقطبة لكي تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التي تحصل بين المجاميع المستقطبة والسطوح المستقطبة غير النفاذة.

ومن الأمثلة على البوليمرات المستخدمة كلواصق :

- البوليمرات الطبيعية كالصمغ العربي (arabic gum)
- والصمغ الحيواني.
- والمطاط الطبيعي
- والألبومين
- والدكسترين
- والنشأ وغيرها.

ويبين الجدول (٤) أهم أصناف البوليمرات المحضرة المستخدمة كلواصق.

وهناك أصناف أخرى من البوليمرات يعتمد تصنيفها على استخداماتها ومنها الأصماغ – الأفلام أو الرقائق البلاستيكية films – الأصباغ البلاستيكية وغيرها.

جدول (٤) أهم أصناف البوليمرات الصناعية المستخدمة كلواصق

اللواصق الأكريلية	acrylic adhesives
خلات، بيوتيرات، نترات السليلوز	cellulose acetate, butyrate, nitrate
الإيبوكسيدات	epoxides
المطاط الصناعي (مطاط النتريل ومطاط النيوبرين)	synthetic rubber
بولي أيزوسيانات	polyisocyanates
راتنجات الميلامين فومالدهيد أو الفينول فورمالدهيد أو اليوريا فورمالدهيد	melanoplast phenolplast uroplast
بولي أميدات	polyamides
بولي أسترات	polyesters
بولي يوريثانات	polyurethanes
بولي فينيلات	polyvinyles
بولي سيليكونات	polysilicones

رابعاً : التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر
Classification Based on the Structural Shape of Molecules

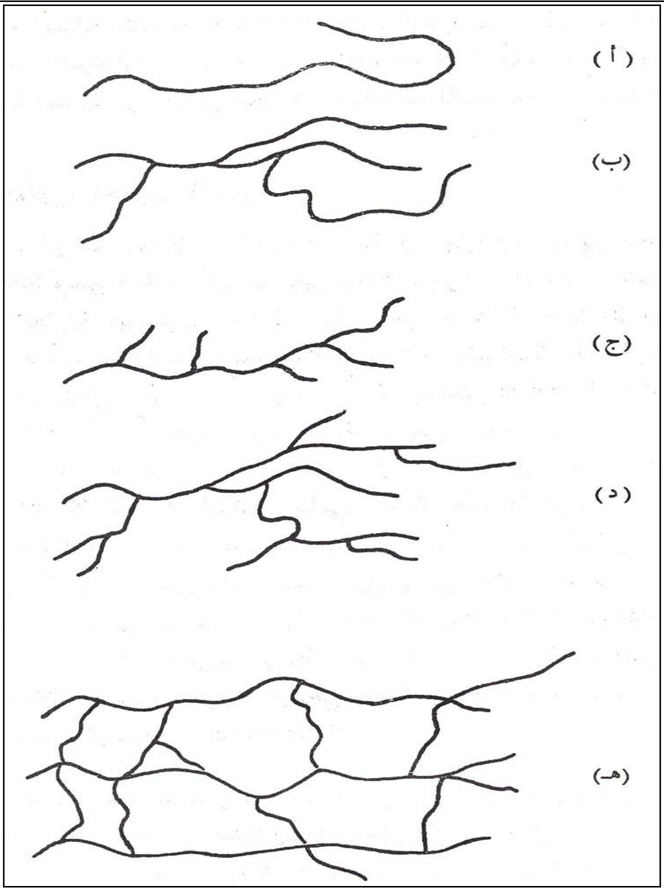
تصنف البوليمرات على أساس الشكل البنائي للجزيئات البوليمرية إلى ثلاثة أصناف رئيسية تختلف في خواصها الفيزيائية والميكانيكية وفي استخداماتها :

أ) البوليمرات الخطية Linear Polymers

في هذه البوليمرات تكون الوحدة التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل، تحضر هذه البوليمرات بطرق خاصة. ومن مونومرات معينة تكون هذه البوليمرات ذات قابلية على التبلور أكثر من الأصناف البوليمرية الأخرى وتمتاز بخواصها الميكانيكية المرغوبة.

ومن الأمثلة على هذه البوليمرات :

البولي إيثيلين العالي الكثافة (high density – polythylene) الذي يحضر باستخدام عوامل مساعدة من نوع زيجلر- ناتا (Ziegler-Natta catalyst). يكون لهذه البوليمرات سلاسل خطية غير متفرعة كما في الشكل (١أ).



شكل (١) : شكل تخطيطي يوضح أنواعاً مختلفة من السلاسل البوليمرية
أ) بوليمر خطي ب، ج، د) بوليمر متفرع هـ) بوليمر متشابك

ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

تتكـون البـوليمرات المتفرعـة إمـا بسـبب اسـتخدام مونـومرات متعـددة المجـاميع الفعالـة أو بسـبب حـدوث بعـض التفـاعلات الجانبية، تكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبي وموقعه على سلسلة البوليمر فقد تكون هذه الفروع مرتبة بشكل صليبي على السلسلة الرئيسية أو بشكل مشطي أو سلمي كما هو مبين في الشكل (١ ب، ج، د) .

لهـذه التفرعـات تـأثير كبيـر علـى صـفات البـوليمر الفيزيائيـة كقابليتها على التبلور ودرجـة انصـهارها (T_m) ودرجـة انتقالهـا الزجاجية (T_g) وعلى صفاتها الميكانيكية المختلفة.

وفـي هذا المجـال يجـب التمييز بـين البـوليمرات الخطيـة الحاويـة سلاسلها على مجاميع معوضة كحلقة البنزين أو مجموعة الميثيل أو ذرة الكلـور الموجـودة فـي البـولي سـتيرين والبـولي بـروبيلين وبـولي (كلوريـد الفينيـل) علـى التـوالي **لأن المجـاميع المعوضـة تعتبـر جـزءاً مـن الوحـدة التركيبيـة للبـوليمر** لأن التفـرع يتكـون عادة من عدد من الوحدات التركيبية.

ومن الأمثلة على هذه البوليمرات :

بولي إيثيلين المنخفض الكثافة (Low Density Polyethylene)

ج) البوليمرات المتشابكة (crosslinked polymers)

تكـون السلاسـل البوليمريـة فـي هـذا الصـنف مـن البـوليمرات متشابكة مع بعضها ومرتبطـة مـع بعضـها بـأكثر من موقـع واحـد (لاحظ الشكل ١).

إن لدرجـة التشـابك (degree of crosslinking) تـأثير كبيـر على صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية.

فبازدياد درجة التشابك :

- تقل الصفات المطاطية.
- ترتفع درجة الإنصهار.
- عنـدما تكـون درجـة التشـابك عاليـة يصـبح البـوليمر غيـر قابـل للانصـهار وغير موصـل للحـرارة والكهرباء.

ومن الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف :

الراتنجـات المتصـلبة حراريـاً (thermosetting resins)

مثل :

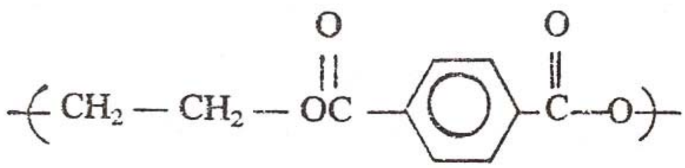
- راتنجات اليوريا فورمالدهيد.
- الفينول فورمالدهيد وغيرها.

خامساً : التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات
Classification Based on the Homogeneity of Polymers

أ) البوليمرات المتجانسة Homopolymers

تدعى البوليمرات التي تتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمرات المتجانسة. يبين الجدول (١) نماذج من هذه البوليمرات.

فالبولي إيثيلين مثلاً يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية وهي وحدات الإيثيلين $(-CH_2-CH_2-)$ وكذلك الحال مع بولي تيرفثالات الإيثيلين الذي يتكون من تيرفثالات الإيثيلين كوحدات تركيبية :



ب) البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Copolymers

تتكون السلاسل البوليمرية لهذا الصنف من البوليمرات من أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية.

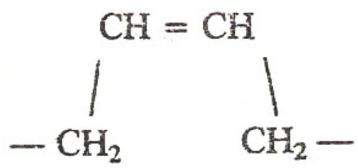
- تتكون هذه البوليمرات نتيجة لاستخدام أكثر من مونومر واحد.

- إن تركيب الوحدات التركيبية المختلفة في سلسلة البوليمر هو الذي يحدد طبيعة وخواص الكوبوليمر الناتج.
- تمتاز الكوبوليمرات بخواص تطبيقية مهمة، يمكن بواسطة البلمرة المشتركة (co-polymerization) تحسين العديد من خواص البوليمرات وإدخال الكثير من الخواص الجديدة في البوليمر المشترك.

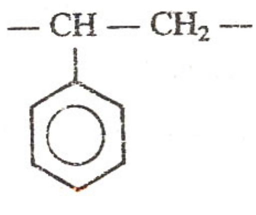
فلو أخذنا مطاط (SB) :

(كوبوليمر الستيرين بيوتادايين (styrene butadiene copolymers)

فإنه يتكون من نوعين من الوحدات التركيبية هي :



و



ويمتاز البوليمر الناتج بخواص تختلف عن خواص البولي ستيرين والبولي بيوتادايين.

ج) البوليمرات المركبات Composite Polymers

- **يقصد بالبوليمرات المركبة المواد البوليمرية التي تتكون من نوعين من المكونات أو أكثر.** وتكون عادة متضمنة على طورين أو أكثر أي أنها غير متجانسة (heterogeneous) في المدى المجهري على الأقل.
- تتكون البوليمرات المركبة من إضافة بعض المكونات الأخرى إلى البوليمر المتجانس بغية تتغير بعض خواصه وإدخال صفات جديدة على البوليمر.

أهم الصفات المرغوب الحصول عليها في البوليمر المركب الناتج من البوليمر المتجانس :

١) زيادة صلادة (stiffness) البوليمر وقوته (strength) وثبات أبعاده (dimensional stability).

٢) زيادة قوة البوليمر للتصادم (impact strength).

٣) رفع درجة حرارة التشوه (distortion temperature) للبوليمر.

٤) زيادة التضاؤل الميكانيكي للبوليمر (mechanical damping).

٥) تقليل نفاذية البوليمر للغازات والسوائل.

٦) تغير بعض الصفات الكهربية للبوليمر.

٧) تقليل كلفة البوليمر.

يبين الجدول (٥) تغير بعض صفات البولي إيثيلين عند تقويته بواسطة الألياف الزجاجية (glass fibers).

جدول (٥) بعض الخواص الميكانيكية للبولي إيثيلين العالي الكثافة المقوى بواسطة الألياف الزجاجية

الخواص	النسبة المئوية الوزنية للألياف الزجاجية المضافة (%)			
	0	**10**	**20**	**30**
قوة الشد Tensile Strength $\times 10^{-6}$ N/m^2	25.5	41.8	60.9	69.8
قوة اللوي Flexural Strength $\times 10^{-6}$ N/m^2	20.7	44.2	67.2	84.7
معامل اللوي Flexural Modulus $\times 10^{-8}$ N/m^2	8.6	24.3	40.3	54.9
درجة حرارة التشوه تحت قوة 4.6×10^{5} N/m^2	71	116	129	130
قوة التصادم Impact Strength (مقاسة بواسطة الكرات الساقطة) N/m	18.1	4.0	2.8	1.7

إن هذا لا يعني أن جميع المزايا السابقة يمكن إدخالها الى بوليمر واحد بإضافة مكونات معينة إلا أنها تعتمد على طبيعة البوليمر ونوع المادة المضافة إلى البوليمر **لأن إضافة بعض المكونات إلى البوليمر تصاحب بعض الصعوبات والمشاكل التصنيعية وتغير بعض الصفات الفيزيائية للبوليمر**. عليه، يجب أن توازن

الصفات الناتجة مع التغيرات غير المرغوبة والصعوبات التي ترافق التصنيع.

إن صفات البوليمر المركبة تحددها صفات المكونات المضافة إلى البوليمر كحالتها الفيزيائية وطبيعة دقائقها وطبيعة التداخل بين البوليمر والمواد المضافة.

وهناك أنواع مختلفة من المضافات (additives) منها :

١) المالئات Fillers :

والتي تكون عادة مواد صلدة تضاف الى البوليمر لغرض زيادة صلادته. ويبين الجدول (٦) أهم أنواع المالئات المناسبة لبعض البوليمرات المهمة صناعياً.

٢) الملدنات Plasticisers

وهي عبارة عن سوائل ذات درجات غليان مرتفعة. ويجب أن تمتاز الملدنات بثبات حراري جيد. وعند إضافة الملدنات إلى البوليمرات تقل صلادتها وتزداد مرونتها وتنخفض درجة انتقالها الزجاجية ودرجة انصهارها.

٣) تكون بعض أنواع المضافات على هيئة ألياف أو أسلاك معدنية أو قد تكون ذات أشكال وتراكيب أخرى لا يسع المجال لمناقشتها في هذا المقرر.

جـدول (٦) بعـض المالئــات (Fillers) المســتخدمة مــع بعـض البــوليمرات الصناعية لتكوين البوليمرات المركبة Composites

البوليمر	المالئات Fillers
بولي ستيرين polystyrene	اسبستوس، حبيبات زجاجية، ملح
كوبوليمر الستيرين – اكريلونتريل styrene acrylonitrile - copolymer	اسيت انيلايد، انثراسين، حبيبات زجاجية
بولي إيثيلين polyethylene	السيليكا، الكربون الأسود، مسحوق الألومنيوم، الكاؤولين.
بولي بروبيلين polypropylene	اسبست
بولي (كلوريد الفينيل) الملدن poly vinyl chloride (PVC)	حبيبات زجاجية، كربونات الكالسيوم، الكاؤولين.
راتنجات الإيبوكسي epoxy resins	الزجاج، الرمل
بولي يوريثان Polyurethane	ملح، مسحوق الألومنيوم
المطاط البيوتيلي butyl rubber	الكربون الأسود، مسحوق الزجاج
مطاط الإيثيلين – بروبيلين ethylene – propylene – rubber	الكربون الأسود

د) المخاليط البوليمرية Polymer Blends

يتكون هذا الصنف من البوليمرات من مزج نوعين أو أكثر من البوليمرات مزجاً فيزيائياً، يكون للمزيج الناتج خواص ميكانيكية مرغوبة. إن هذا النوع من البوليمرات مألوف في حقل الألياف الصناعية فغالباً ما تصنع الأنسجة من خليط بوليمري مختلف. مثلاً مزيج من القطن والبولي إستر أو الصوف والأكريليك أو النايلون والقطن وغيرها. **ومن الأمثلة على ذلك البولي ستيرين القابل للتمدد الذي يعتبر مزيج من البولي ستيرين والبولي بيوتادايين.**

سادساً : تصنيف البوليمرات وفقاً لنوع التفاعل الكيميائي المؤدي الى تكوينها

Classification of Polymers Based on the "Polymerization Reaction"

هناك طرق مختلفة لتصنيف التفاعلات الكيميائية التي تؤدي الى تحضير البوليمرات. فمن الممكن أن تصنف التفاعلات البوليمرية :

- على أساس النوعية الميكانيكية التي تتم بها التفاعلات
- ومن الممكن أن يكون التصنيف على طبيعة الجزيئات البوليمرية المتكونة أو غير ذلك.

وسنبين فيما يلي هذه الأنواع بتقسيمها الى نوعين :

أولاً : التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل :

أ) البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثيف

(بوليمرات التكثيف) (condensation polymers)

ب) البوليمرات الناتجة من تفاعلات الإضافة

(بوليمرات الإضافة) (addition polymers)

ثانيـاً : التصـنيف الحـديث للبـوليمرات أو التصـنيف المبني على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية

Classification Based on the Mechanism of Chain Growth

وتشمل :

أ) البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً

chain growth polymerization

ب) البلمرة ذات النمو الخطوي (التدريجي)

step growth polymerization

أولاً : التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل :

أ) البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثيف

(**بوليمرات التكثيف** (Condensation Polymers)

وهـذه البـوليمرات تكـون صـيغة الوحـدة التركيبيـة المتكـررة لجزيئاتها تختلف عن صيغة جزيء المركب البسيط (المونومر) الـذي يتكـون البـوليمر مـن تفاعـل جزيئاتـه مـع بعضـها. **وهـذه البـوليمرات تتكـون نتيجـة لتفاعـلات التكثيـف المعروفـة فـي الكيمياء العضوية مثل :**

- تفاعلات تكوين الأستر (Ester)
- وتكوين الأميد (Amide) وغيرها

والتي ينتج من تكوينها خروج جزيئات الماء أو النشادر وغيرها. وخروج هذا المنتج الثانوي هو السبب وراء اختلاف صيغة الوحدة التركيبية للبوليمر عن صيغة المونومر. **وبالتالي فإن الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في البوليمر تكون أصغر من مجموع الصيغتين الجزيئيتين للمونومرين المتحدين، كما في المثال التالي :**

$$nH_2N(CH_2)_6NH_2 \quad + \quad HOOC-n(CH_2)_4-COOH \longrightarrow$$

هكسا مثيلين داى أمين   حامض الاديبيك

$$H{-}\!\left[NH{\cdot}(CH_2)_6{-}NH{\cdot}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_4{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\right]_n\!{-}OH \quad + \quad (2n\text{-}1)H_2O$$

Nylon 66   نيلون 66

فالصيغة الجزيئية للبوليمر الناتج :

poly (hexamethylene adipamide)

هي كالآتي :

$$(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$$

بينما الصيغة الجزيئية للمونومر هي :

$$(C_6H_{10}O_4 + C_6H_{16}N_2)$$

حيث :

$C_6H_{16}N_2$: يمثـــــل هكســـــا ميثيلـــــين داي أمـــــين $(H_2N\text{-}(CH_2)_6NH_2)$

$C_6H_{10}O_4$: يمثــــــــل حـــــــــامض الأديبيــــــــك $.(HOOC – (CH_2)_4\text{-}COOH)$

ومجموع ذرات الجزيئة من الأول والجزيئة من الثاني هو :

$$(C_6H_{10}O_4 + C_6H_{16}N_2) = (C_{12}H_{26}N_2O_4)$$

ويلاحظ أن صيغة البوليمر يحتوي على عدد من الذرات أقل من ذرات المونومرات المتحدة. ويرجع السبب إلى فقدان جزيء من الماء عند اتحاد جزيء من حامض الأديبيك مع جزيء من هكسا ميثيلين داي أمين كما في المعادلة السابقة.

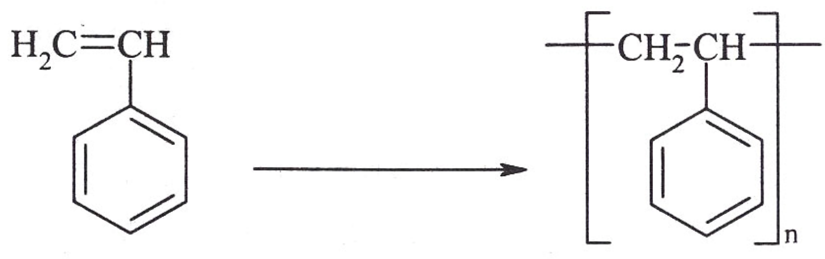
ب) البوليمرات الناتجة من تفاعلات الإضافة

بوليمرات الإضافة Addition Polymers

- **وهذه البوليمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها متشابهة تماماً مع صيغة جزيء المركب البسيط (المونومر) الذي يتكون البوليمر من تفاعل جزيئاته.**
- وهذه البوليمرات تتكون نتيجة تفاعلات الإضافة لمركبات الأوليفينات الهيدروكربونية غير المشبعة **ولذلك لا ينتج من تكوينها خروج أي مواد ثانوية مثل ما يحدث عند تكوين بوليمرات التكثيف.**

مثال ذلك :

البولي ستيرين (polystyrene) الذي ينتج من بلمرة الستيرين كما يلي :



الصيغة الجزيئية هى $[C_8H_8]$ الصيغة الجزيئية هى $[C_8H_8]_n$

ثانياً : التصنيف الحديث للبوليمرات أو التصنيف المبني على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية
Classification Based on the Mechanism of Chain Growth

يأخذ هذا النوع من التصنيف للبوليمرات بعين الإعتبار الصفات الفيزيائية والطبيعية للبوليمر الناتج وخاصة الوزن الجزيئي للبوليمر الذي تعتمد عليه معظم الصفات الميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات.

إن طبيعة البوليمر الناتج إذاً تعتمد كلياً على ميكانيكية تفاعلات البلمرة والخطوات التي تتم بها عملية بناء السلسلة البوليمرية، لذا فإن صفات البوليمر الناتج تعتمد على ميكانيكية نمو السلسلة (chain growth mechanism) (بناءً على أسلوب نمو جزيء البوليمر).

وهذا يقسم عمليات البلمرة الى نوعين :

أ) البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً
Chain Growth Polymerization

البوليمرات ذات النمو المتسلسل
Chain Growth Polymers

تمتاز البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً بأن العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء (Initiation) حيث فيها يتكون المركز الفعال الأولى (active center) القابل للنمو

والإتحاد بمونومر ثاني وثالث **وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشيطاً بحيث ينمو بسرعة هائلة جداً حال تكوينه مؤدياً إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية في الوزن الجزيئي**. تمتاز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم بثلاث خطوات أساسية هي :

١) البدء Initiation

٢) التكاثر Propagation

٣) الإنتهاء Termination

وتكون هذه الخطوات مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية، كما أن سرعة خطوة التكاثر تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذي يؤدي إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة في وقت قصير جداً.

ملخص لمفهوم البلمرة ذات النمو المتسلسل

تتكون هذه البوليمرات نتيجة للتفاعلات المتسلسلة (Chain Reaction) التي تحصل للجزيئات البسيطة (المونومر) **وتعرف باسم بوليمرات النمو السلسلي ومعظم بوليمرات الإضافة تنمو بهذه الطريقة**. تكون المونومرات المستخدمة عادة لتحضير هذه البوليمرات غير مشبعة (unsaturated) ويتم الإرتباط بين جزيئات المونومر نتيجة لانفتاح الأواصر المزدوجة الموجودة فيها إما بشكل جذور حرة أو بشكل أيونات. **يدعى هذا النوع من البلمرة عادة ببلمرة الإضافة (AdditionPolymerization)** وتدعى البوليمرات التي تحضر بهذه الطريقة ببوليمرات الإضافة (AdditionPolymers). **وفي هذه الطريقة :**

١) ينمو البوليمر بمعدل سريع جداً

٢) كما يتميز بأن له وزن جزيئي عال جداً في معظم الأحوال.

ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل بواسطة الجذور الحرة
Mechanism of Free Radical Polymerization of Vinyl Monomers

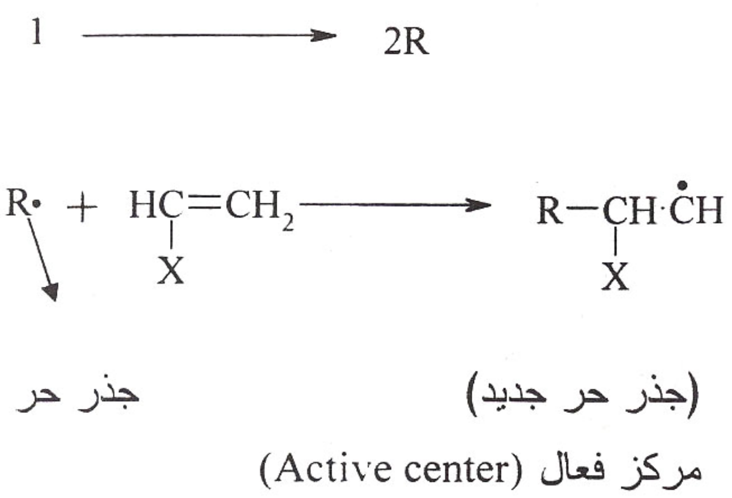
لكي نستطيع توضيح هذه الميكانيكية نأخذ مونومر صيغته الجزيئية $(CH_2 = CH)$ حيث x قد تكون (-H) أو (-R) أو $(-CH=CH_2)$ أو Cl أو (-OH)...أو الخ.

تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد البادئة للتفاعل تسمى البادئات (initiators) **وتكون مصدراً لتوليد الجذور الحرة داخل إناء التفاعل** ولأجل التبسيط يرمز للبادئ بالحرف (I).

وتتكون الخطوات الثلاث لتفاعل البلمرة بالجذور الحرة كما يلي

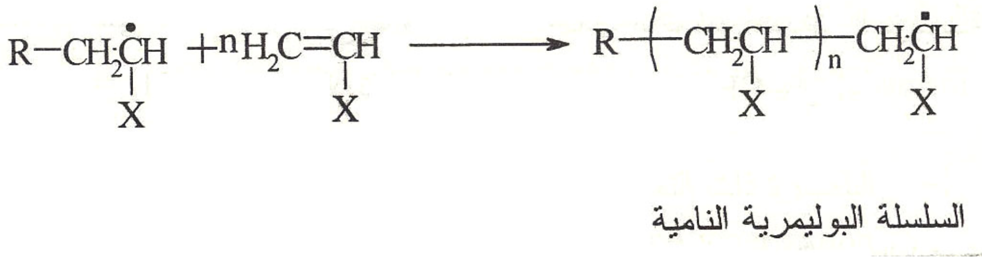
١) مرحلة البدء Initiation Step

وتتضمن تفكك البادىء (I) مكوناً جذوراً حرة (free radicals) ثم إضافة هذه الجذور الحرة الى جزيئات المونومر مكونة مراكز فعالة (جذور حرة جديدة) :



٢) مرحلة التكاثر Propagation Step

وتتضمن هذه المرحلة نمو المركز الفعال وذلك بإضافته الى الرابطة المزدوجة لمونومرات أخرى كما يأتي :

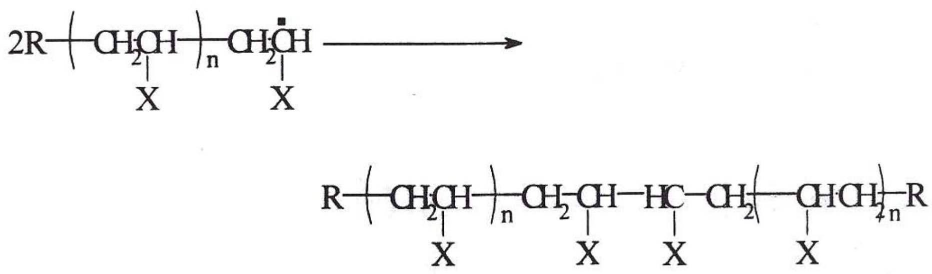


٣) مرحلة الإنتهاء Termination Step

وتتضمن هذه المرحلة اختفاء المراكز الفعالة على السلسلة النامية وانتهائها. وتتم عملية الإنتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تسمى بتفاعلات الإنتهاء (termination reaction) .

أهم تفاعلات الانتهاء ما يلي :

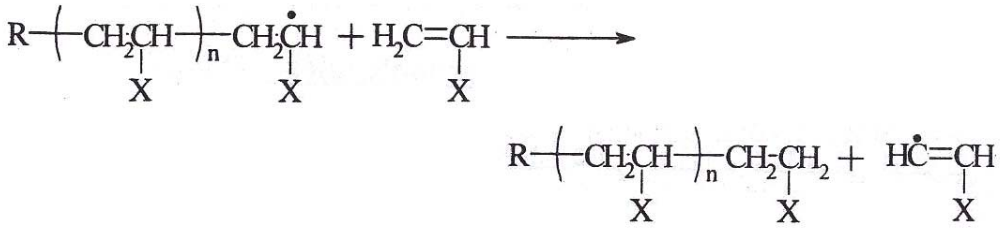
أ) تفــاعلات الانتهــاء بواســطة ازدواج الجــذور الحــرة
Coupling Reaction



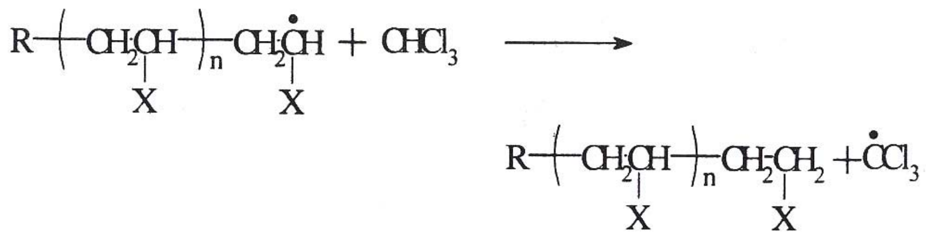
ب) تفاعلات الإنتهـاء نتيجـة لانتقـال السلسـلة الناميـة
Chain Transfer

وقد يتم انتقال السلسلة النامية الى المونومر أو الى المذيب أو الـى السلسلة البوليمرية نفسها كما هو مبين في التفاعلات التالية :

١) انتقال السلسلة النامية إلى المونومر :



٢) انتقال السلسلة النامية إلى المذيب
Chain Transfer to Solvent

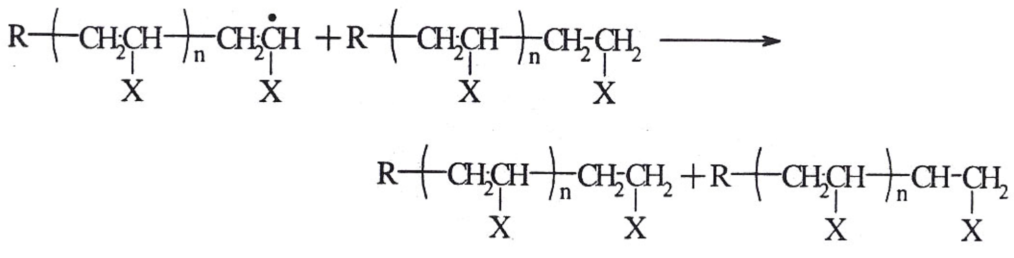


٣) انتقال السلسلة البوليمرية إلى البادئ :

حيث يمكن أن تتحد السلسلة البوليمرية النامية مع الجذر الحر للبادئ. يسمى هذا النوع من الإنتهاء بالانتهاء الأولي للجذر الحر (primary radical termination)

تزيد سرعة تفاعل الإنتهاء بهذه الطريقة بزيادة تركيز البادئ وبخفض درجة حرارة البلمرة.

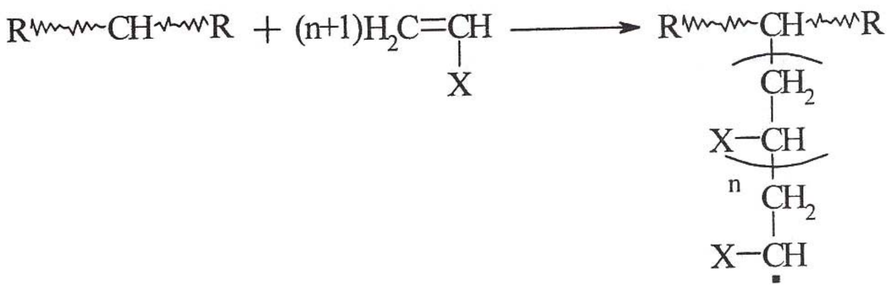
٤) انتقال السلسلة النامية الى جزيئات بوليمرية منتهية
Chain Transfer to Polymer Molecules



٥) انتقال السلسلة الى نفسها

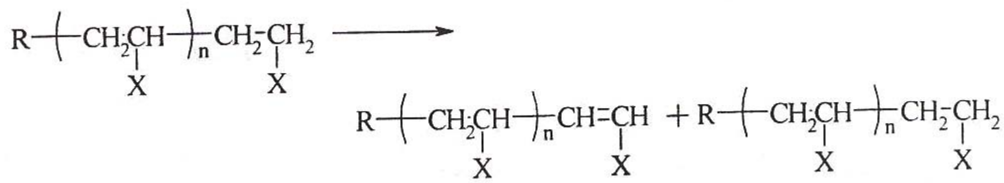
ويحدث أحياناً كما في البولي إيثيلين.

ومن الجدير بالذكر أن المركز الفعال الجديد المتكون من جزيئة البوليمر قادر على النمو بإضافة مزيد من المونومرات مكوناً جزيئة بوليمرية متفرعة.



ج) تفاعلات الإنتهاء بواسطة تفاعلات الاضمحلال Disproportionation

وهنا تشترك سلسلتان ناميتان في هذه التفاعلات فتتحول إحداهما إلى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والأخرى تتحول إلى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو كما هو مبين أدناه :



د) تفاعلات الانتهاء الناتجة عن إضافة عوامل خاصة تنهي السلاسل النامية Termination Agents

هناك أنواع مختلفة من هذه العوامل التي بإمكانها أن توقف تفاعلات التكاثر أو تقلل من سرعتها، وذلك بتفاعلها مع المركز الفعالة النامية (growing active center) وتسمى هذه العوامل بـ (العوامل المانعة) (inhibiting agents) أو الموانع (inhibitors) وهناك مواد أخرى تسمى بالعوامل المؤخرة لتفاعلات النمو (retarding agents) أو المعوقات (retardants). والإختلاف بين هذين النوعين هو في مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو، فالنوع الأول أي الموانع بإمكانها أن تتفاعل مع السلاسل النامية وتوقف تفاعلات التكاثر توقفاً تاماً.

ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل بواسطة تكوين الأيونات الموجبة (كاتيونية)

Cationic Polymerization of Vinyl Polymers

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل باستعمال مونومر ذو تركيب كيميائي ($CH_2 = CHX$) وذلك عندما تكون X مجموعة واهبة للإلكترونات (electron donating group) مثل (-OH)، ($-CH_3$)، ($-C_2H_5$)، (-OR) أو غيرها وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكرنا في ميكانيكية البلمرة بالجذور الحرة وهذه الخطوات هي :

١) مرحلة البدء Initiation Step

وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة البادىء (initiator) بالمونومر وتكوين مركز فعال بهيئة أيون موجب (كاتيون cation)، لذلك فإن البادىء يكون عادة حامض برونستد (bronsted acid) أو حامض لويس مع الماء (Lewis acid).

ولو فرضنا أن البادىء هو أيون الهيدروجين الآتي من حامض بروتوني مثل HCl أو حامض H_2SO_4 فإن **مرحلة البدء** تكون كما يأتي :



Active center مركز فعال

٢) مرحلة التكاثر أو الإنتشار Propagation Step

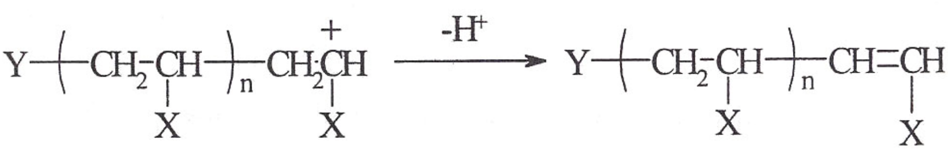
وتتلخص هذه المرحلة بإضافة مزيد من المونومر الى المراكز الفعالة وتكون هذه الخطوة سريعة جداً :



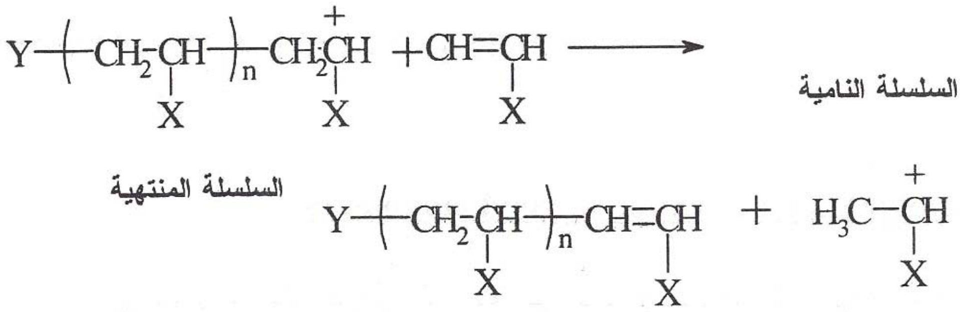
٣) مرحلة الإنتهاء Termination

تحدث تفاعلات الإنتهاء :

١) بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية برابطة مزدوجة كما يأتي :



٢) وقد تنتهي فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة (chain transfer) وذلك عن طريق انتقال بروتون من السلسلة النامية إلى جزيئة مونومر كما في المعادلة التالية :



وتنتهي هذه السلسلة عند إضافة أيون سالب قابل للإتحاد بالأيون الموجب.

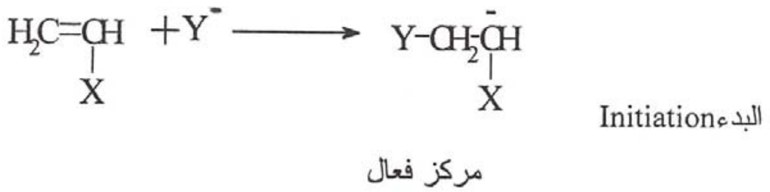
ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل بواسطة تكوين الأيونات السالبة

Anionic Polymerization of Vinyl Monomers

إن مونـومرات الفينيـل التـي يمكـن بلمرتهـا بهـذه الطريقـة هـي المونـــومرات المحتويـــة علـــى مجموعـــة ســـاحبة للإلكترونـــات (electron withdrawing) ففـي حالـة استخدام مونـومر ذو التركيـــب الآتـــي $CH_2=CHX$ يجـــب أن تكـــون المجموعـــة X ســـاحبة للإلكترونـــات مثـــل CN أو $(CH=CH_2)$ أو C_6H_5 أو Cl. والمراحل الأساسية لهذه الميكانيكية هي كما يلي :

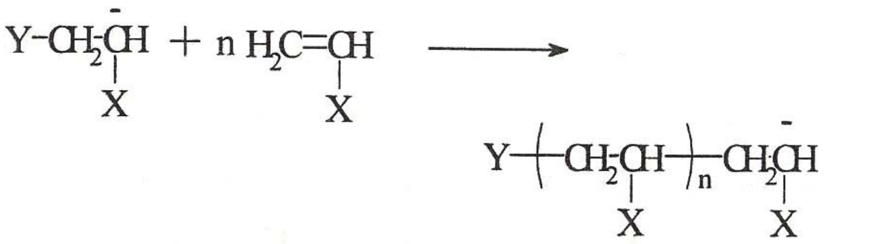
١) مرحلة البدء Initiation

وهـي بإضـافة البـاديء الـى جزيئـات المونـومر وتكـوين مراكـز فعالة سالبة الشحنة (أنيونية). يكون الباديء من نوع قواعد لويس (Lewis base) أي لهـا مـزدوج إلكترونـي غيـر مشـترك فـي تكوين رابطة، أو أن القاعدة تحمل شحنة سالبة مثل أيون OH^- كما في المعادلات الآتية :



حيث يمثل Y^- قاعدة ما تحمل شحنة سالبة.

٢) مرحلة التكاثر أو الإنتشار Propagation Step

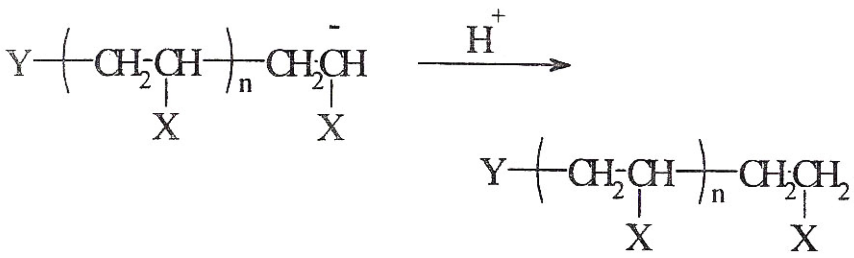


سلسلة بوليمرية نامية

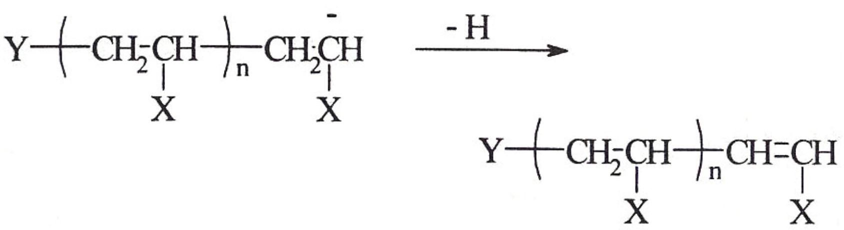
٣) مرحلة الإنتهاء Termination Step

تتم مرحلة الإنتهاء في هذا النوع من البلمرة

١)بانتقال بروتون من وسط التفاعل إلى السلسلة البوليمرية النامية :



٢) أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد -(H مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الآتية :



ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغياً
Coordination Polymerization or Sterioregular Polymerization

إن ميكانيكية هذه البلمرة لا تزال غير معروفة على وجه الدقة فيما إذا كانت أيونية أو بواسطة الجذور الحرة. ولكن المعروف هو أن البلمرة تتم على سطح العامل الحافز الذي يكون عادة من النوع غير المتجانس(heterogeneous catalyst)، وتتم بخطوة واحدة غير أيونية، ويسمى هذا النوع من الميكانيكية بالميكانيكية المنسجمة (conserted mechanism) ويمتاز هذا النوع من البلمرة بتكوين بوليمر خطي قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغي للمجاميع الكيميائية حول السلسلة البوليمرية هذا إضافة إلى أن البلمرة التناسقية هذه تتم في درجات حرارة منخفضة.

ب) البوليمرات ذات النمو الخطي (بلمرة النمو التدريجي)
Step-Growth Polymerization

في هذا النوع من البلمرة (بلمرة النمو الخطي) لا يوجد مركز فعال (active center) كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل، بل إن كل جزيئة مونومرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها، فترتبط جزيئتان لتكوين جزيئة مضاعفة (الثنائي مير) (dimer) وقد يرتبط الثنائي مير مع مونومر ثالث لتكوين جزيئة

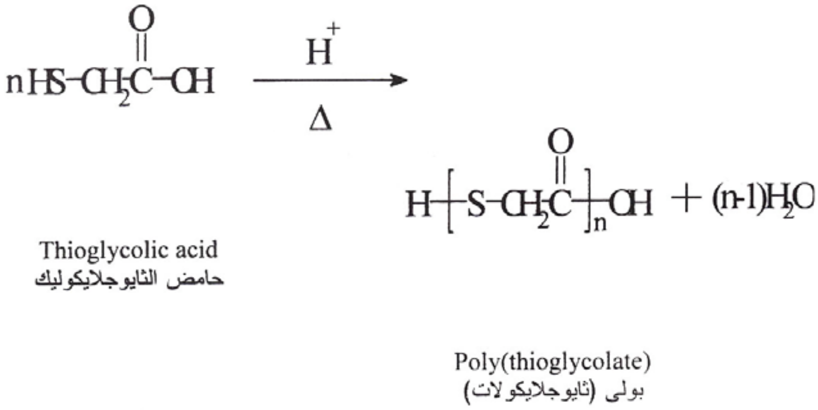
ثلاثية (الثلاثـي ميـر trimer) وهكذا كما هو مبين فـي المخطـط التالي :

$M_1 + M_1 \longrightarrow M_2$	ثنـــائي مـــير
$M_2 + M_1 \longrightarrow M_3$	ثلاثـــي مـــير
$M_2 + M_2 \longrightarrow M_4$	ربــاعي مـير
$M_3 + M_1 \longrightarrow M_4$	ربــاعي مـير
$M_3 + M_2 \longrightarrow M_5$	خماســي مـير
$M_3 + M_3 \longrightarrow M_6$	سداســي مــير
$M_3 + M_4 \longrightarrow M_7$	ســباعي مــير
$M_n + M_x \longrightarrow M_n + x$	بوليمـــــر

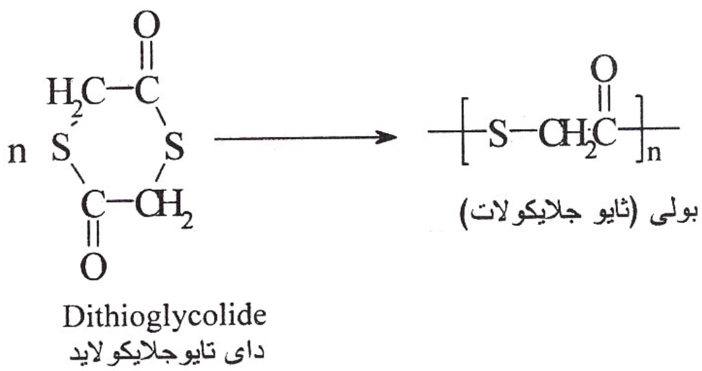
وتكـون هـذه التفـاعلات بطيئـة نسـبياً ويمتـاز هـذا النـوع مـن التفـاعلات بـأن سـرعة تفاعـل مونـومر مـع مونـومر آخـر تكـون مساوية لسرعة تفاعل المونـومر مـع السلسـلة البوليمريـة المنتهيـة بالمجموعـة الدالـة (functional group)، وهـذا يـؤدي إلـى تكـون عـدد كبيـر مـن السلاسـل البوليمريـة المتباينـة فـي أطوالهـا. **بمعنـى آخـر أن السلاسـل البوليمريـة الطويلـة لا تتكـون إلا فـي المراحل الأخيرة من التفاعل.**

وهناك عدد كبير من البـوليمرات يمكـن أن تحضـر باسـتخدام كلتـا طريقتي البلمرة أي طريقة البلمـرة الخطيـة (الخطويـة) أو طريقـة النمـو المتسلسـل فمـثلاً يمكـن تحضـير بـولي (ثـايو جلايكـولات) (poly(thioglycolate) حسب ميكانيكية النمو الخطـوي وذلك

باستعمال حامض الثايوجلايكوليك كمونومر كما في المعادلة التالية :



كما ويحضر نفس البوليمر حسب ميكانيكية النمو المتسلسل (chain growth) وذلك ببلمرة المونومر ثنائي ثايو جلايكولايد عن طريق فتح الحلقة السداسية كما يأتي :



يعد النايلون - 6 من البوليمرات المشهورة، ويمكن تحضيره من :

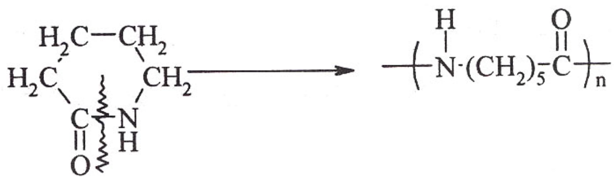
١) **الكابرولاكتام (Caprolactam)**

وهو علمياً يسمى : (2-oxohexamethylene amine)

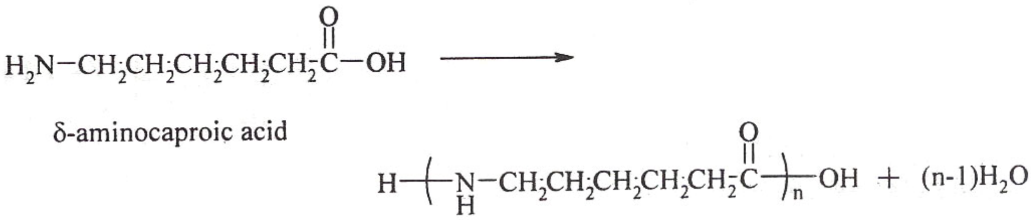
٢) أو يحضر من :

د- أمينو حامض الكبرويك δ–Aminocaproic Acid)

كما هو مبين في التفاعلين الآتيين :



نايلون -6 (Nylon – 6)



نايلون -6 (Nylon – 6)

ملخص للبلمرة ذات النمو التدريجي

البولیمرات التي تتكون بطريقة النمو التدريجي غير المستمر وتعرف ببوليمرات النمو التدريجي (step-growth) ومعظم بوليمرات التكثيف تنمو بهذه الطريقة.

يعرف هذا النوع من **البلمرة ببلمرة التكثيف** (condensation polymerization) **وتدعى بوليمراتها ببوليمرات التكثيف** (condensation polymers). تنتج هذه البوليمرات عن طريق تكثيف المونومرات الحاوية على مجموعتين فعالتين (functional groups) أو أكثر.

وفي هذه الطريقة

- ينمو البوليمر بمعدل بطيء وتدريجي
- كما أن وزنه الجزيئي يكون منخفضاً نسبياً.

ويجري التفاعل حسب ميكانيكية التفاعل الخطي التي سنتحدث عنها في فصل لاحق إن شاء الله.

الفصل الرابع

العوامل المحددة لصفات البوليمر

الفصل الرابع

العوامل المحددة لصفات البوليمر

هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهي :

١) الوزن الجزيئي للبوليمر
Molecular Weight of Polymer

إن المركبات العضوية العادية لا تصلح أن تكون مادة بنائية للأجسام النباتية أو الحيوانية لأنها لا تتحمل الضغط وهي عديمة التماسك أو قليلة! وغالباً ما تكون هشة القوام Brittle، **أما الأجسام المصنوعة من المواد البوليمرية فتمتاز بالمتانة والمقاومة والدوام**. فالجزيئات البوليمرية **طويلة السلاسل وكبيرة الحجم وبعضها متفرع (Branched) أو متشابك (Crosslinked) الأمر الذي يزيد من صلابتها ومقاومتها** كما أن باستطاعة الجزيئات البوليمرية الإمتداد وإملاء الفراغ في اتجاه الإحداثيات الثلاث كما أن المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان في المذيبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية.

٢) طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

ويقصد بطبيعة السلسلة الجزيئية تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والأواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة. كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام، وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقية في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية، أو أن البوليمرات التي تحتوي على الرابطة الإيثرية C-O-C (ether linkage) تمنح المادة قابلية المرونة (elasticity) وسهولة اللوي (flexibility) دون أن تنقطع، مثل خيوط الأقمشة وكذلك مادة المطاط. إن طبيعة الجزيئة البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزيئات في تكوين التراكيب المتبلورة (Crystalline Structures).

٣) القوى الجزيئية : Molecular Forces

القوى الجزيئية تصنف إلى نوعين :

القوى الضمنية :

أي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها وتسمى (intermolecular forces).

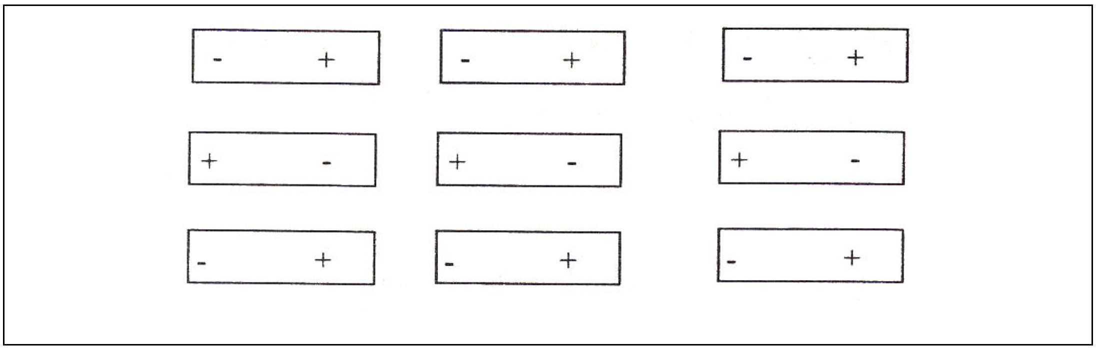
القوى المؤثرة بين الجزيئات :

وهي تؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة، أي أن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات أخرى وتؤثر هي بدورها عليها، وهي أنواع مختلفة كما يأتي :

أ) تأثير الأقطاب بين الجزيئات Dipole Effect

يظهر هذا التأثير في الجزيئات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الإيثيل $\left(CH_3\text{-}CH_2^{\delta+}Cl^{\delta-}\right)$ حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزئية الضعيفة (partial charges) والناتجة عن اختلاف ذرة الكلور والكربون في قابلية جذب الإلكترونات. ولذا فإن الجزيئات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة في

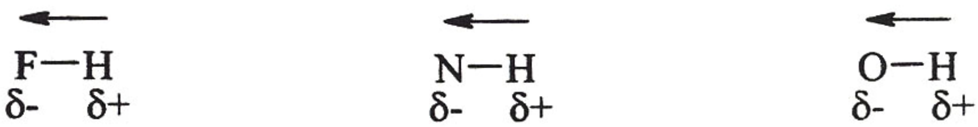
الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة، مثال ذلك جزيئات كلوريد الإيثيل الممثلة بالمستطيلات كما يلي :



إن الترتيب المرسوم أعلاه يقلل من الطاقة الكلية للجزيئات ويزيد من ثباتها. ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزيئات المركب القطبي تكون درجات انصهارها ودرجات غليانها عاليتين إذا ما قورنت بالمركبات غير القطبية المقاربة لها بالوزن الجزيئي. والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب في درجات حرارة الغرفة الإعتيادية بسبب هذه القوى القطبية التي تماسك الجزيئات بعضها بالبعض الآخر. وعند تسخين محاليل هذه البوليمرات إلى درجة حرارة أعلى، يلاحظ أنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب القطبية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود.

٢) الرابطة الهيدروجينية Hydrogen Bonding

تتكون الرابطة الهيدروجينية في المركبات التي تحتوي جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو (NH) أو HF. وتكون هذه المجاميع قوية الإستقطاب بفضل السالبية الكهربية العالية لذرات الأكسجين والنيتروجين والفلور حيث ستقطب ذرة الهيدروجين جزئياً كما يأتي :

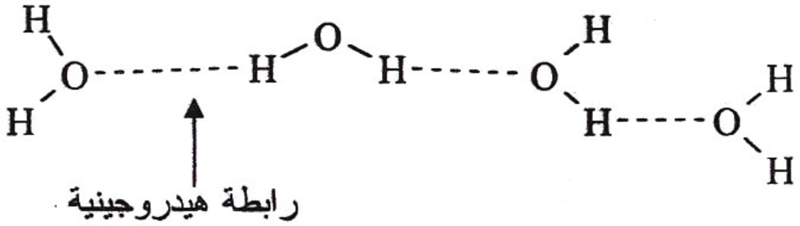


تؤثر الروابط المستقطبة هذه على الجزيئة بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة. ففي فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الروابط الهيدروجينية. ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالي (5) كيلو سعر للمول الواحد وهي طاقة الرابطة الهيدروجينية وتمثل بشكل منقط لتمييزها عن الرابطة العادية :



رابطة هيدروجينية

وبالطريقة نفسها تستطيع جزيئات الماء أو الكحول من تكوين الروابط الهيدروجينية كما يأتي :



٣) الاستقطاب بواسطة الحث Induced Dipole

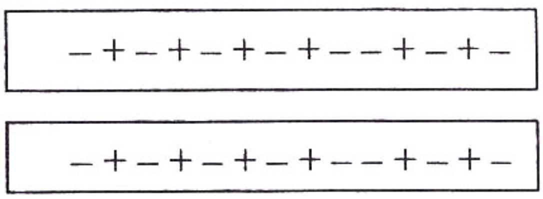
عندما تخلط مادتان إحداهما قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث. إن هذه الظاهرة هي المسؤولة عن ذوبان اليود في الكلوروفورم على سبيل المثال. إن الكلوروفورم مادة قطبية إلى حد ما وتقوم باستقطاب جزيئات اليود المحيطة بها وبذلك يذوب اليود في الكلوروفورم. إن اليود أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة في الحجم، ولذلك فإن ذرته لها قابلية كبيرة على الإستقطاب بالحث بسبب حجمها الكبير، بينما الذرات الصغيرة الحجم صعبة الإستقطاب بالحث (induction).

٤) قوى فان درفالز Vander Waals Forces

يمكن تقسيم هذه القوى الى نوعين هما :

١) قوى فان درفالز للجذب
Vander Waals Attraction Forces

وتسمى أحياناً بقوى لندن (London forces) وأحياناً بقوى الانتشار (dispersion forces). وتنشأ هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربية مؤقتة على الجزيئات. تنشأ الأقطاب المشحونة والوقتية هذه عن دوران الإلكترونات المستمر حول النواة والتي تؤدي الى تكوين قطبين مختلفين في الشحنة بشكل مؤقت لا يلبث أن يزول لتتكون أقطاب جديدة في مواقع أخرى من الجزيئة. والأقطاب المتكونة هذه والمؤقتة بدورها تستقطب ما يجاورها من الجزيئات بطريقة الحث كما في الشكل أدناه :



٢) قوى فان درفالز للتنافر
Vander Waals Repulsion Forces

إن الذرات والجزيئات باعتبارها جسيمات صغيرة لها كتل، ولذلك فهي تخضع لقانون نيوتن الخاص بالجذب، فتوجد بين الذرات والجزيئات المختلفة قوى للتجاذب، تزداد بزيادة التقارب بينها في المسافات، إلا أن العالم فان درفالز بين أن الجزيئات والذرات تتقارب في حدود معينة بحيث تصل إلى حد يصبح أي تقارب إضافي يؤدي الى التنافر، **وذلك بسبب تنافر النوى الموجبة للذرات**. إن نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة والتي عندها يبدأ التنافر بين الذرات المتقاربة تدعى بنصف قطر فان درفالز (Vander Waals's radius). عند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعدى أنصاف أقطار فان درفالز يحدث تنافراً يدعى (بقوى فان درفالز للتنافر).

الفصل الخامس

التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات

الفصل الخامس

التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات

أولاً : بوليمرات التكثيف

فاعلية المونومر Monomer

يتميز المركب الكيميائي البسيط (المونومر) الذي يصلح لإنتاج البوليمرات التي عرفت **ببوليمرات التكثيف بأن تكون له القدرة على التفاعل من طرفين على الأقل أو بمعنى آخر أن يكون له مركزي تفاعل (مجموعتين فعالتين) أو أكثر**.

التوضيح :

يحمل جزيء المونومر المناسب لعملية البلمرة بالتكثيف مجموعتين فعالتين على الأقل (bi-functional)، إما أن تكون :

أ) **من نفس النوع مثل :**

١) جزيئات الأحماض العضوية ثنائية الكربوكسيل (dicarboxylic)

٢) أو الكحولات ثنائية الهيدروكسيل (glycols)

٣) أو الأمينات الثنائية (diamines).

ب) وإمـا أن تكـون المجمـوعتين الفعـالتين مـن نـوعين مختلفين ولكنـهما قابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل :

١) مجموعــة الكربوكســيل ومجموعــة الهيدروكســيل كمــا فــي الأحماض الهيدروكسيلية (hydroxy acides)

٢) أو مثــل مجموعــة الكربوكســيل ومجموعــة الأمــين مثــل الأحماض الأمينية (amino acids).

التوضيح بالمعادلات :

أ) في حالة وجود مجموعتين فعـالتين متشـابهتين علـى جزيء المونـومر مثل حمض ثنـائي الكربوكسيل تجعل لهذا المونـومر القدرة على التفاعل من طرفيه مع مونومر آخر يحمل مجموعتين هيدروكسـيل (دايـول) لتكـوين سلسـلة بـوليمر بوصـلة أسـتر بـين وحدات الحمض ووحدات الدايول ويكون البوليمر الناتج من نـوع البولي أستر بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف كالآتي :

$$HO-R-OH + HOOC-R-COOH + HO-R-OH + HOOC-R-COOH \rightarrow$$

دايول   داى آسيد

$$HO-RO-OC-\dot{R}-CO-O-R-O-CO-R-CO-OH \quad + 3H_2O$$

إستر   إستر   إستر

وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل باستخدام عدد (n) من جزيئات المونومر كالآتي :

$$n\,HO{-}R{-}OH + n\,HOOC{-}R'{-}COOH \rightarrow H{+}O{-}R{-}O{-}OC{-}R'{-}CO{+}_n\,OH + (2n-1)\,H_2O$$

بولى أستـــر

كما يمكن تمثيل هذه الحالة بتفاعل حمض عضوي ثنائي الكربوكسيل مع جزيء مونومر يحتوي على مجموعتي أمين (داي أمين) لتكوين سلسلة من البولي أميد بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف الآتي :

$$H_2N{-}R{-}NH_2 + HOOC{-}R'{-}COOH + H_2N{-}R{-}NH_2 + HOOC{-}R'{-}COOH \rightarrow$$

داى أمين   داى آسيد

$$H_2N{-}R{-}NH{-}CO{-}R'{-}CO{-}NH{-}R{-}NH{-}CO{-}R'{-}COOH + 3H_2O$$

أميد   أميد   أميد

أو بصفة عامة يمكن عند تفاعل عدد (n) من جزيئات المونومر تمثيل التفاعل كالآتي :

$$n\,H_2N{-}R{-}NH_2 + n\,HOOC{-}R'{-}COOH \rightarrow H{+}HN{-}R{-}NH{-}CO{-}R'{-}CO{+}_n\,OH + (2n-1)\,H_2O$$

بولى أميد

ب) في حالة وجود مجموعتين فعالتين على جزيء المونومر غير متشابهتين وقابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل :

أ) الحمـض الهيدروكسـيلي (hydroxy acid) أو الحمـض الأمينـي (amino acid) فـإن جزيء المونـومر فـي هذه الحالـة يتفاعل مع نفسه ويمكن تمثيل التفاعل التكثيفي كالآتي :

$$HO{-}RCOOH + HO{-}R{-}COOH + HO{-}RCOOH \rightarrow HO{-}RCOO{-}R{-}COOR{-}COOH + 2H_2O$$

أستر   أستر

وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل في حالـة استخدام عدد (n) من جزيئات المونومر لتكوين سلسلة من بـوليمر البولي أسـتر الطويلـة كالآتي :

$$n\ HO{-}R{-}COOH \rightarrow H{+}O - R - CO{+}_n\ OH + (n\text{-}1)H_2O$$

بولي أستر

كما يمكن تمثيل تفاعل تكوين سلسلة بـوليمر البـولي أميد من تفاعل جزيئات مونومر الحمض الأميني كالآتي :

$$n\,H_2N{-}R{-}COOH \rightarrow {+}HN - R - CO{+}_n\ OH + (n\text{-}1)\,H_2O$$

وتسـمى كـل البـوليمرات التـي تكونـت أعـلاه مـن هـذا النـوع مـن المونـومرات **ببـوليمرات التكثيـف** وتسـمى عمليـة البلمـرة بعمليـة **بلمرة التكثيف** وذلك لأن التفاعل الذي يتم خلال عملية البلمرة مـا

هو إلا تفاعل تكثيفي مثل تكوين الأستر أو تكوين الأميد وينتج عنه نزع جزيء الماء.

التفاعلات الكيميائية المستخدمة في تكوين بوليمرات التكثيف

من التفاعلات العضوية الأكثر مناسبة لإنتاج بوليمرات التكثيف :

١) تفاعل تكوين الأستر

وذلك بإحدى الطرق الآتية :

أ) الأسترة المباشرة (Direct Esterification)

يتم استخدم حمض ثنائي الكربوكسيل وكحول ثنائي الهيدروكسيل (الدايول) :

$$n\,HO{-}CO{-}R{-}CO{-}OH + n\,HO{-}R'{-}OH \rightarrow HO\left[CO{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}O\right]_n H + (2n-1)\,H_2O$$

ب) الأسترة عن طريق تفاعل تبادل الأسترة
(Trans Esterification)

يـتم بتفاعـل داي أسـتر مـع دايـول بـدلاً مـن تفاعـل الـداي آسـيد (diacid) مع الدايول والمنتج الثانوي لتفاعل التكثيف يكـون هـو الكحول بدلاً من الماء.

$$n\,R'OOC{-}R{-}COOR' + n\,HO{-}R''{-}OH \rightarrow R'O\left[OC{-}R{-}CO{-}OR''{-}O\right]_n H + (2n-1)\,R'OH$$

داي أستر

ج) الأسـترة عـن طريـق تفاعـل داي آسـيد كلوريـد (diacid chloride) مع الدايول :

وهـو التفاعـل المعـروف باسـم شـوتان – بومـان (Shottan-Bauman) والمنـتج الثـانوي لـهذا التفاعل يكـون حمض HCl

$$n\,HO{-}R'{-}OH + n\,ClOC{-}R{-}COCl \rightarrow Cl\left[OC{-}R{-}CO{-}O{-}R'{-}O\right]_n H + (2n-1)\,HCl$$

٢) تفاعل تكوين الأميد

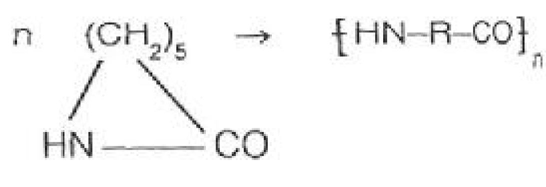
وذلك بإحدى الطرق الآتية :

أ) تكوين الأميد بالتفاعل المباشر بين حمض عضوي ثنائي الكربوكسيل مع الداي أمين (diamine) :

$$n\,H_2N-R-NH_2 + n\,HOOC-R-COOH \rightarrow H\,\{HN-R-NH-CO-R-CO\}_n\,OH + (2n-1)\,H_2O$$

ب) إزالة عنصر الماء من الأحماض الأمينية (amino acids) أو فتح حلقة لاكتام الأحماض الأمينية

كما يتمثل في تكوين بوليمر نايلون (6) من لاكتام حمض الكبرويك والمعروف باسم الكابرولاكتام :



كابرولاكتام

حيث أن : $R = (CH_2)_5$

ج) تكوين الأميد بتفاعل شوتان – بومان :

أي يتفاعل داي آسيد كلورايد (بدلاً من الحمض العضوي) مع داي أمين :

$$n\,ClOC{-}RCOCl + n\,H_2N{-}\acute{R}{-}NH_2 \rightarrow Cl\,\{OC{-}R{-}CO{-}NH{-}\acute{R}{-}NH\}_n{-}H + (2n-1)\,HCl$$

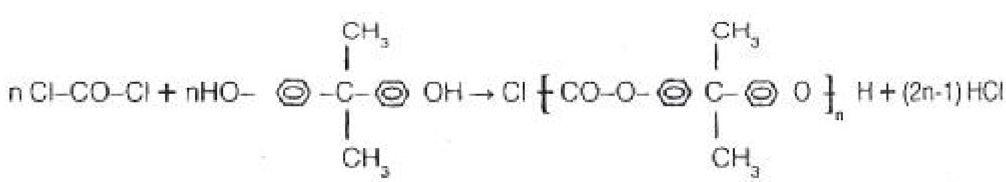
٣) تفاعل تكوين اليوريثان Poly Urethane

ويـــتم ذلـــك بتفاعـــل الـــدايول مـــع داي أيسزوســـيانات : (diisocyanate)

$$n\,ONC{-}R{-}NCO + n\,HO{-}\acute{R}{-}OH \rightarrow \{OC{-}NH{-}R{-}NH{-}CO{-}O{-}\acute{R}{-}O\}_n$$

٤) تفاعل تكوين الكربونات (Poly Carbonate)

ومثـال ذلـك تكـوين بـوليمر البـولي كربونـات التجـاري بتفاعـل الفوســـجين (phosgene) مـــع مركـــب (بـــس فينـــول A) : (bisphenol A)



مثال لبوليمرات البولي أميد (بلمرات النايلون)

يتكـــون بـــوليمر البـــولي هكســـاميثيلين أديـــب أميـــد (polyhexamethylene adioamide) وهــو البــوليمر المعـروف بالإسـم التجـاري نـايلون (66) (Nylon 66) نتيجـة لتفاعل جزيئـات مونـومر حمـض الأديبيك (adipic acid) مـع جزيئـــات المونـــومر هكســـا ميثيلـــين داي أمـــين (hexamethylene diamine) وتتكون سلسلة البـوليمر والـذي هو عبارة عن بولـي أميد بعد نزع الماء كالآتـي :

$$n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$

حمض الاديك   هكساميثيلين داي أمين

$$HO\left[-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-\right]_n H + (2n-1)\,H_2O$$

نايلون (٦٦)

ملحوظة :

ينتمـي بـوليمر النـايلون (66) إلـى مجموعـة كبيـرة من بـوليمرات النايلون التي تنتج من بلمرة حمض عضـوي ثنـائي الكربوكسيل مع داي أمين، وطبقاً لعدد ذرات الكربـون التـي يحتويهـا كل من الأمـين والحمض يتحدد الرقم الذي يكتـب بجوار اسـم النـايلون، فمثلاً في حالة نـايلون (66) فـإن الـرقم الأول (6) يـدل علـى عدد

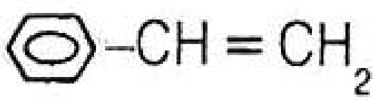
ذرات الكربون الستة الموجودة في الداي أمين، ويدل الرقم (6) الثاني على (اليمين) على عدد ذرات الكربون الستة الموجودة في حمض الأديبيك. ولذلك فهنالك نايلون 6، نايلون (11) ونايلون (610) وهكذا طبقاً لعدد ذرات الكربون في المونومرات المختلفة.

ثانياً : بوليمرات الإضافة Addition Polymers

فاعلية المونومر : Monomer Reactivity

يتميز المونومر الذي يصلح لتكوين البوليمرات المعروفة باسم بوليمرات الإضافة بالخصائص التركيبية الآتية :

١) أن يكون جزيء المونومر محتوياً على رابطة مضاعفة (double bond) من فصيلة الهيدروكربونات غير المشبعة المعروفة باسم الأوليفينات مثل مركبات الإيثيلين $(CH_2 = CH_2)$ والبروبيلين $(CH_2 = CH - CH_3)$ ومركب الستيرين العطري :



٢) مركب حلقي يتكون من حلقة غير متجانسة مثل حلقة اللاكتونات (lactones) واللاكتامات (lactams) وكذلك الإيثرات الحلقية (cyclic ether).

أنواع عوامل بدء التفاعل التي يتم بها تكوين بوليمرات الإضافة :

١) في تفاعلات الإضافة للمركبات التي تحتوي على الرابطة المضاعفة (double bond) :

وهي مركبات الأوليفينات (الإيثيلين ومشتقات الإيثيلين المعروفة باسم مركبات الفينيل (vinyl compounds).

$CH_2 = CH_2$ — ethylene

$CH_2 = CH\text{-}X$ — vinyl compound

X= (Cl, CN, OH...etc).

ويتم التفاعل في وجود عوامل بدء التفاعل الآتية :

أ) الشقوق الحرة Free Radicals :

والتي تنتج من تكسير مركبات مثل مركبات البيروكسيدات (peroxides) مثل مركب بيروكسيد البنزويل (benzoyl peroxide).

$$PH\text{-}CO\text{-}O - O\text{-} OC\text{-} PH \longrightarrow 2PHCOO^{\bullet}$$

Benzoyl Peroxide → Free Radical

ب) الأيونات الموجبة Cations

والتي تنتج من بروتون الأحماض المعدنية مثل (HCl) أو من أحماض لويس (Lewis acids) مثل $AlCl_3$ و BF_3 (في وجود الماء) لتعطي البروتون :

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow [BF_3OH]^- H^+$$

ج) الأيونات السالبة Anions

ويمكن الحصول عليها من تأين الأميد مثل مركب أميد البوتاسيوم حيث أن أنيون الأميد (NH_2^-) هو الذي يبدأ تفاعل البلمرة :

$$KNH_2 \longrightarrow K^+ + NH_2^-$$

د) استخدام عوامل بدء التفاعل غير المتجانسة (Heterogeneous)

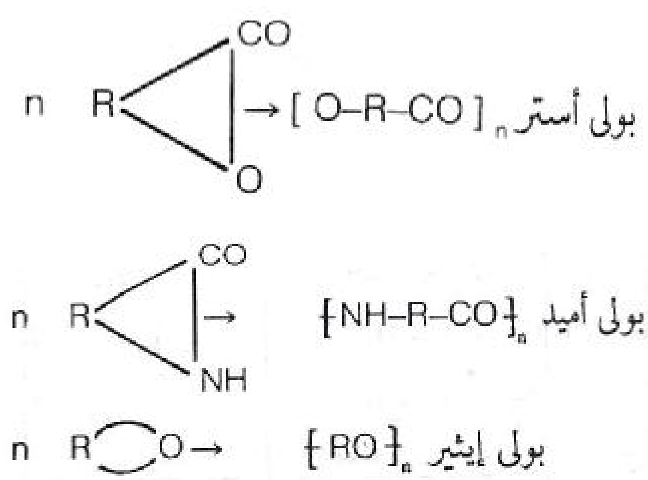
مثل العامل الحفاز المعروف باسم زيجلر – ناتا (Zeigler – Nata) بعد اسم مكتشفيه وهو يتكون من خليط من الآتي :

أ) الكيلات الفلزات، مثل تراي إيثيل ألومينيوم $Al(C_2H_5)_3$

ب) هاليدات الفلزات، مثل رباعي كلورو التيتانيوم $TiCl_4$

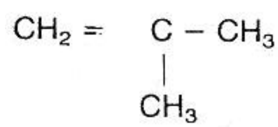
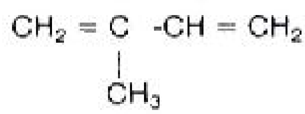
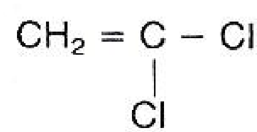
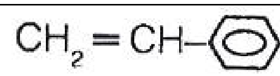
٢) تفاعلات فتح المركبات الحلقية غير المتجانسة (Heterocyclic)

مثل حلقات اللاكتون (lactone) واللاكتام (lactam) ومركبات الإيثرات الحلقية :



ويستخدم في عمليات بلمرة الحلقات غير المتجانسة المواد الحفازة الأيونية ولا تصلح الشقوق الحرة ولا العوامل الحفازة غير المتجانسة (زيجلر – ناتا) لبلمرة هذه الحلقات. وبذلك يمكن القول أن العوامل الحفازة الأيونية أكثر شيوعاً في استخدامها من الشقوق الحرة. **والجدول الآتي يبين أمثلة لبعض مونومرات الفينيل التي تستخدم في إنتاج البوليمرات والنوع المناسب من العوامل الحفازة اللازم لبلمرتها.**

جدول (١) : بعض مونومرات الفينيل التي تستخدم في إنتاج البوليمرات والنوع المناسب من العوامل الحفازة اللازم لبلمرتها.

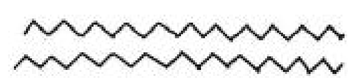
المونومر	الصيغة التركيبية	عوامل حفازة متجانسة: شقوق حرة	كاتيونات	أنيونات	عوامل حفازة غير متجانسة
الإيثيلين	$CH_2 = CH_2$	+	-	+	+
البروبيلين	$CH_2 = CH\text{-}CH_3$	-	-	-	+
البيوتين	$CH_2 = CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	-	-	-	+
أيزوبيوتينن		-	-	+	-
١، ٣- بيوتادين	$CH_2 = CH\text{-}CH{=}CH_2$	+	+	-	+
أيزوبرين		+	+	-	+
كلوريد الفينيل	$CH_2 = CHCl$	+	+	-	+
كلوريد الفينيلين		+	+	-	-
تترافلورو إيثيلين	$CF_2 = CF_2$	+	-	-	+
فينيل إيثر	$CH_2 = CH\text{-}O\text{-}R$	-	-	+	+
ميثيل أكريلات	$CH_2 = CHCOOCH_3$	+	+	-	+
أكريلونتريل	$CH_2 = CH\text{-}CN$	+	+	-	+
الستيرين		+	+	+	+

*(+) يصلح ، (-) لا يصلح

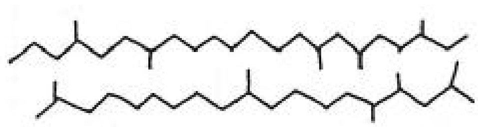
ثالثاً : تكوين البوليمرات المتشابكة في الثلاثة أبعاد
Three-Dimensions Network Polymers

أ) البوليمرات الطولية (الخطية) Linear Polymers

البوليمرات التي تم ذكرها سابقاً تتكون نتيجة تفاعل المونومرات التي تحمل مجموعتين فعالتين على طرفي جزيئاتهما كما في حالات بوليمرات التكثيف مثل البولي أستر والبولي أميد. وكذلك في حالة مشتقات الفينيل التي تحمل رابطة مضاعفة. **والبوليمرات الناتجة من هذه المونومرات تنمو خطياً (في بعد واحد فقط).** وفي بعض الأحوال يحدث بعض التفرعات الجانبية من السلسلة وتظل هذه البوليمرات ممتدة رئيسياً في البعدين وليس في الثلاثة أبعاد، ذلك نظراً لعدم تشابك التفرعات من سلسلة مع تفرعات من سلسلة مجاورة بوصلات (روابط Covalent.



في بعد واحد



في بعدين

ونظراً لامتداد البوليمر طولياً فقط، فإن السلاسل المجاورة ترتبط مع بعضها بقوى الجذب الثانوية الطبيعية (وليس بروابط تساهمية (Covalent) ولذلك عند تسخين هذه البوليمرات تتغلب الطاقة الحرارية على قوى الجذب الطبيعية الضعيفة عند درجة حرارة منخفضة لا تسبب إتلاف البوليمر ولكن يحدث نتيجة لفقد قوى الجذب أن تنزلق سلاسل البوليمر على بعضها وبذلك يتم صهر وإسالة هذه البوليمرات الطولية (linear). لذلك فإن هذه البوليمرات الطولية **تصنف بأنها بوليمرات تلين بالحرارة أو ثيرموبلاستيك (thermoplastic)** وهي أساس كل البوليمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية مثل بوليمرات النايلون والبولي أستر والبولي إيثيلين.

ب) البوليمرات التي يمتد تركيبها في الثلاثة أبعاد Three Dimensional Network

إذا تميز المونومر الذي يدخل في عملية البلمرة بأنه يحمل أكثر من مجموعتين فعالتين وهو ما يطلق عليه عديد التفاعلية (multifunctional) **فإن ذلك يجعل البوليمر الناتج ينمو ويتفرع في الثلاثة أبعاد لأن التفرعات في هذه الحالة تتشابك مع بعضها بروابط كوفالنت وتكون ما يعرف بالشكل التركيبي الشبكي في الثلاثة أبعاد. وهذه البوليمرات نظراً لتشابكها**

وتماسكها لا تسيل بالحرارة ولا تنصهر ويطلق عليها تصنيف البوليمرات التي تثبت بالحرارة أو الثيرموست Thermoset.

أمثلة للبوليمرات التي تنمو في الثلاثة أبعاد :

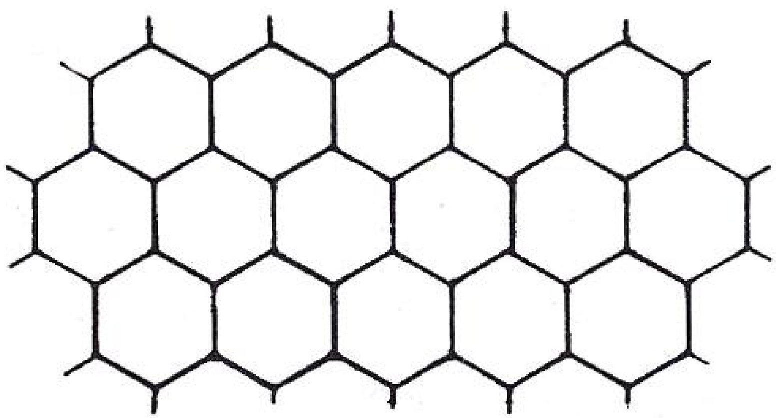
١) بوليمرات الفينول فورمالدهيد phenol-formaldehyde

٢) بوليمرات اليوريا فورمالدهيد urea-formaldehyde

٣) بوليمرات الداي فينيل بنزين divinyl benzene

٤) بوليمرات المطاط المفلكن vulcanized rubber

٥) بوليمرات الجلسرين مع حمض الفيثاليك.



شبكه في الثلاثة ـ أبعاد

رابعاً : البلمرة المختلطة Copolymerization

والبلمرة المختلطة تعني عملية بلمرة مونومرين مختلفين أو أكثر بطريقة البلمرة بالإضافة ويسمى البوليمر الناتج بالبوليمر المختلط Copolymer وذلك بالمقارنة بالبوليمر العادي.

أنواع البوليمرات المختلطة

١) البوليمرات المختلطة في سلسلة مستقيمة بدون تفرعات

وفيها الأنواع الآتية :

أ) النوع الأول :

يترابط المونومرين المختلفين (A, B) في سلسلة طويلة بحيث يتبادل المونومران تبادلاً تاماً ويسمى البوليمر المختلط المتبادل (alternate) ويمثل كالآتي :

-(A-B-A-B-A-B-A-B-A-B)-

ب) النوع الثاني :

تتكون السلسلة من تبادل مجموعات من كل مونومر ويسمى البوليمر المختلط في هذه الحالة بالبوليمر المختلط ذو المجموعات المتبادلة (block copolymer) ويمثل كالآتي :

-(A-A-A-A-A-B-B-B-B-B)-

ج) النوع الثالث :

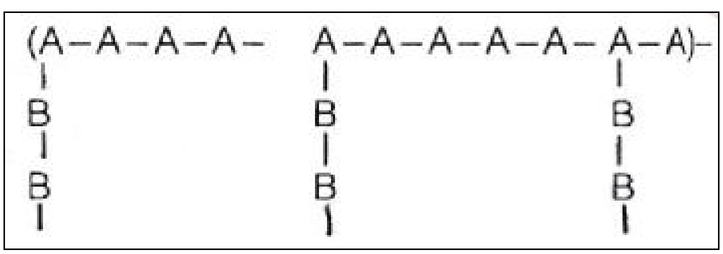
تتكـون السلسـلة مـن تبـادل المونـومرين بطريقـة غيـر منظمـة وعشـوائية، ويطلـق علـى البـوليمر المخـتلط بـالبوليمر المخـتلط العشوائي (random polymer).

-(A-B-A-A-B-B-B-A)

٢) البوليمرات المختلطة في سلسلة متفرعة (في بعـدين)

Two-dimensions

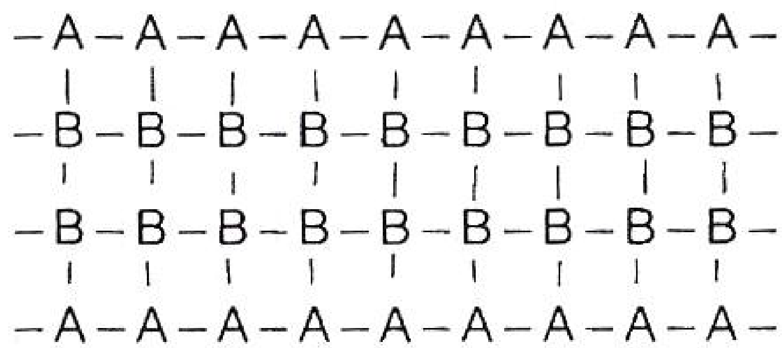
وهي البوليمرات المختلطة باشتباك (graft copolymer) وفـي هذه البـوليمرات المختلطـة تكون هنـاك سلسـلة من وحـدات أحـد المونـومرين يشـتبك بهـا عنـد نقـاط معينـة، سلاسـل مـن وحـدات المونومر الآخر. ويمكن تمثيلها كالآتي :



٣) البوليمرات المختلطة في الثلاثة أبعاد بشكل السلم

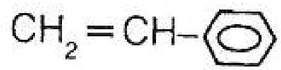
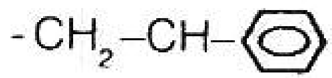
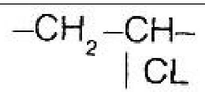
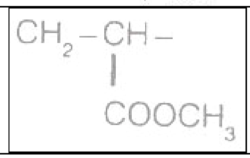
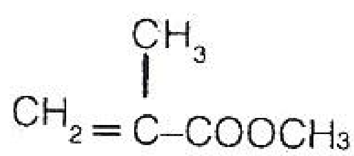
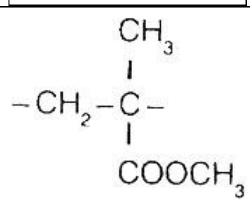
Ladder Copolymer

وتتكون هذه البوليمرات المختلطة من سلسلتين متوازيتين من أحد المونومرين وتترابط هاتان السلسلتان عند أماكن معينة بسلاسل قصيرة من المونومر الآخر مكونة حلقات مثل حلقات السلم. وهذا يمثل بوليمر مختلط على شكل شبكة من الثلاثة أبعاد :



جداول البوليمرات الهامة

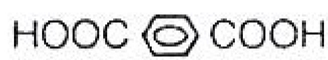
جدول (٢) : أمثلة لبوليمرات إضافة تنصهر بالحرارة Thermoplastics

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
البولي إيثيلين	$CH_2 = CH_2$	-	$-CH_2CH_2-$	بلاستيك
البولي بروبيلين	$CH_2 = CH\text{-}CH_3$	-	$-CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	بلاستيك
البولي ستيرين	 styrene	-		بلاستيك
بولي كلوريد الفينيل	$CH_2 = CH\text{-}Cl$ vinyl chloride	-		بلاستيك
بولي ميثيل أكريلات	$CH_2 = CH\text{-}COOCH_3$ methyl acrylate	-		بلاستيك
بولي ميثيل ميثا أكريلات	 methyl methaacrylate	-		بلاستيك

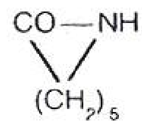
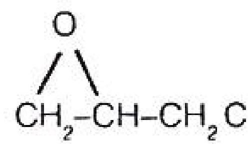
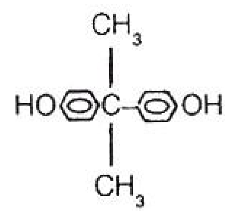
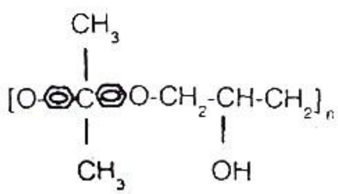
تابع جدول (٢) : أمثلة لبوليمرات إضافة تنصهر بالحرارة Thermoplastics

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي أكريلو نيتريل	$CH_2 = CH\text{-}CN$ acrylonitrile	-	$-CH_2-\underset{\underset{CN}{\vert}}{CH}-$	بلاستيك ألياف صناعية
بولي تترا فلورو إيثيلين (تفلون)	$CF_2 = CF_2$ Tetrafluoroethylene	-	$-CF_2-CF_2-$	بلاستيك
بولي أسيتال (بولي فورمالدهيد)	CH_2O formaldehyde	-	$-CH_2-O-$	بلاستيك

جدول (٣) : أمثلة لبوليمرات تكثيف تنصهر بالحرارة :

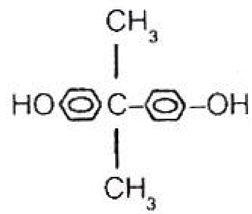
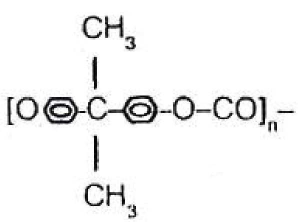
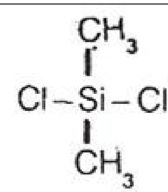
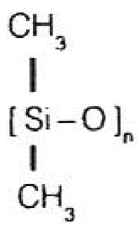
اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي هكسا ميثيلين أديب أميد (نايلون 66)	$H_2N(CH_2)_6NH_2$ هكسا ميثيلين داي أمين	$HOOC(CH_2)_4COOH$ حمض الأديبيك	$[OC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH]_n$	بلاستيك وألياف صناعية
بولي إيثيلين تيرفثالات	$HO(CH_2)_2OH$ إيثيلين جليكول	 حمض تيرفيثالك		بلاستيك وألياف صناعية

تابع جدول (٣) : أمثلة لبوليمرات تكثيف تنصهر بالحرارة :

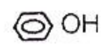
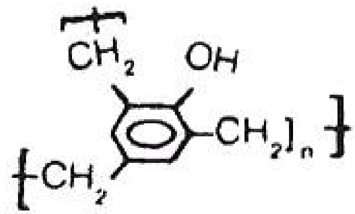
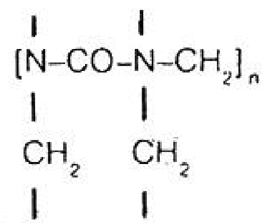
اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي كابرا أميد (نايلون 6)	 كابرولاكتام	-	$[HN-(CH_2)_5CO]_n$	بلاستيك وألياف صناعية
بوليمر الإيبوكسي	 ايبى كلوهيدرين	 بس فينول A		بلاستيك في اللوا صق

187

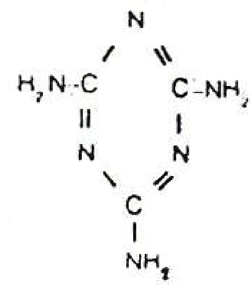
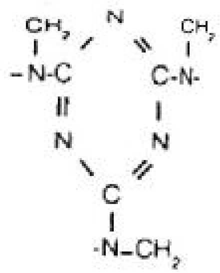
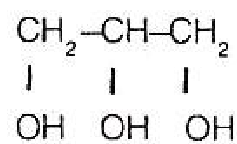
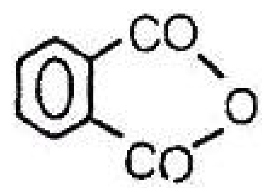
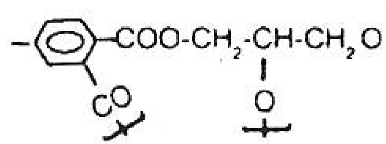
تابع جدول (٣) : أمثلة لبوليمرات تكثيف تنصهر بالحرارة :

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي كربونات	Cl-CO-Cl فوسجين	 بس فينول A		بلاستيك
بولي سيليكون	 داي ميثيل سيلان	H_2O تتم البلمرة في وجود الماء		مطاط رغوي
بولي يوريثان	O=C=N-R'-N=C=O داي أيزوسيانات	HO-R-OH دايول	$[O\text{-}R\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R'\text{-}NH\text{-}CO]_n$	إسفنج صناعي

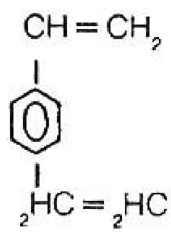
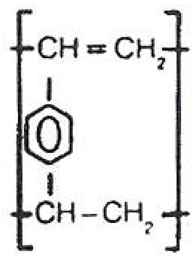
جدول (٤) : أمثلة لبوليمرات تكثيف وإضافة تتكون من شبكة في الأبعاد الثلاثة وتثبت بالحرارة Thermoset

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
فينول فورمالدهيد (بوليمر تكثيفي)	CH_2O فورمالديهيد	 فينول		بلاستيك يثبت بالحرارة
يوريا فورمالدهيد (بوليمر تكثيفي)	CH_2O فورمالدهيد	$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$ Urea		بلاستيك يثبت بالحرارة

تابع جدول (٤) : أمثلة لبوليمرات تكثيف وإضافة تتكون من شبكة في الأبعاد الثلاثة وتثبت بالحرارة Thermoset

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
ميلامين فورمالدهيد (بوليمر تكثيفي)	CH_2O			بلاستيك يثبت بالحرارة
بولي أستر (بوليمر تكثيفي)	 جلسرول	 فيثالك أنهيدريد		بلاستيك في البويات

تابع : جدول (٤) : أمثلة لبوليمرات تكثيف وإضافة تتكون من شبكة في الأبعاد الثلاثة وتثبت بالحرارة Thermoset

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بـــولي داي فينيـــل بنزين (بوليمر إضافي)		-		بلاستيك يثبت بالحرارة يستخدم في إنتاج راتنجات التبادل الأيوني.

الفصل السادس

البلمرة التكثيفية

Condensation Polymerization

الفصل السادس

البلمرة التكثيفية

Condensation Polymerization

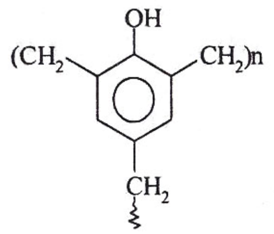
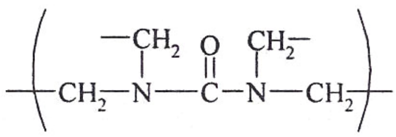
تنشأ بوليمرات التكثيف من بلمرة مونومر واحد أو أكثر على شرط أن يحتوي كل مونومر على مجموعتين دالتين Functional Groups، في حالة تحضير البوليمرات الخيطية Linear Polymers، وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة (crosslinked polymers).

وفي حالة البلمرة التكثيفية ترتبط جزيئات المونومرات مع بعضها لتكوين الداي مير (dimer) والتراي مير (trimer) والتترامير (tetramer)...وهكذا، أي أن المونومر يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل مؤلفاً جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة (oligomers)، ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية، فيتضاعف طول السلسلة البوليمرية وذلك في المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية.

وتمتاز هذه البوليمرات التكثفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة (interlinkage groups) بين الوحدات التركيبية ويعتبر هذا

الاختلاف جوهري بين بوليمرات الإضافة والبوليمرات التكثفية، ويوضح الجدول (١) المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثفية.

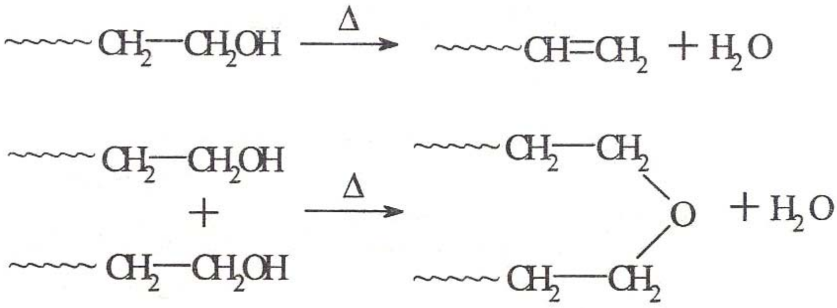
جدول (١) : المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثفية

المجموعة الرابطة **Interlinkage Group**	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	البوليمر
$-C(=O)-O-$	$HO-(OC-R-CCOOR`-O)_n\ H$	بولي استر Polyester
$-O-C(=O)-O$	$-(RO-C(=O)-O)_n-$	بولي كربونات polycarbonate
$-N(H)-C(=O)-$	$H(NR - N(H) - C(=O) - R` - C(=O) -)n\ OH$	بولي أميد polyamide
-O-	$(R – O)_n$	بولي إيثر polyether
$-O-C(H)(R)-O$	$-(O-C(H)(R)-O)_n$	بولي أسيتال polyacetal
$-O-C(=O)-N(H)-$	$H(OR - OC(=O)- NH - R` -)n\ NCO$	بولي يوريثان polyurethane
$-C(=O)-N(H)-$	$(C(=O)-NH)_n$	بولي يوريا polyurea
-C-O-C-	$[C_6H_{10}O_4-O]_n$	سليلوز cellulose
$-CH_2-$		راتنجات الفينول فورمالدهيد pheno-formaldehyde resin
- S -	$(R – S)_n$	بولي كبريتيد Polysulphide
- Si – O -	$HO(Si(R)(R)-O)n\ H$	بولي سايلوكسان Polysiloxane
$-N-CH_2-$		راتجات – اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde Resin

ولقد وجد أن الحركية (kinetics) التي تتم بها البلمرة التكثيفية تختلف إلى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وبتفاعل متسلسل واحد وفي وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيئة البوليمرية لا تعاني أي تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية (chain transfer).

وعلى ذلك، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل لا يحصل هناك أي تغير في الوزن الجزيئي بعد أن يتكون البوليمر، بينما في البلمرة التكثيفية فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة، ففي المراحل الأخيرة فقط تحدث معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن وبذلك فإن الوزن الجزيئي في هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة (كلما زاد زمن البلمرة).

وعند تحضير البولي أسترات حيث أن جزءاً من مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول ربما تخرج بشكل ماء كما هو مبين في المعادلات التالية :



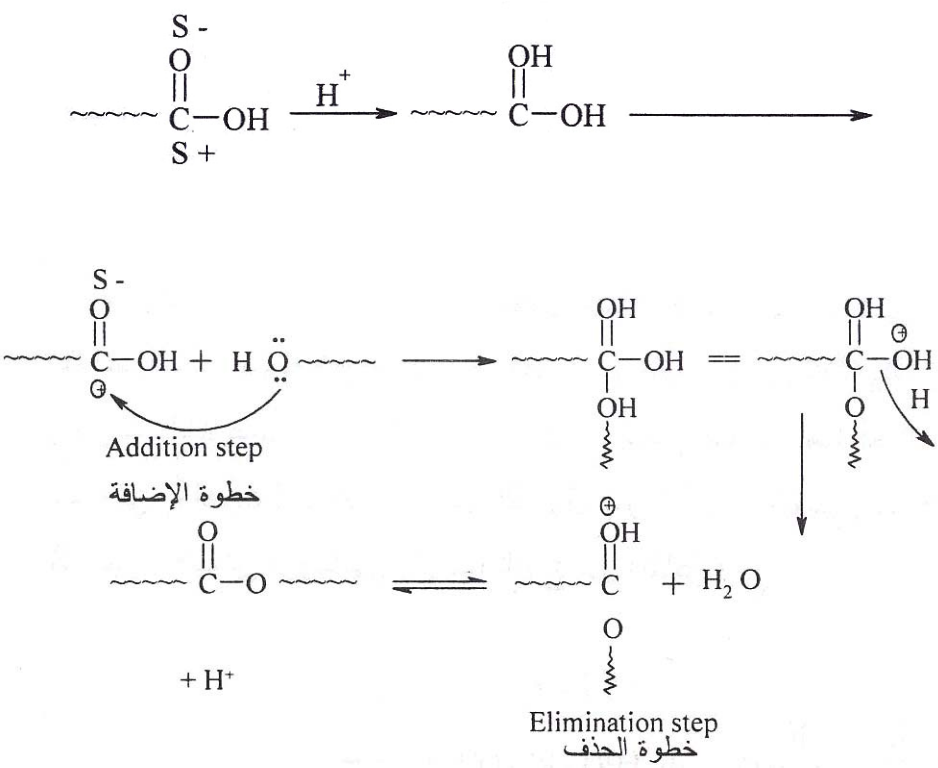
تصنيف تفاعلات البلمرة التكثفية

Classification of Condensation Polymerization Reactions

التفاعلات التي تحتوي ميكانيكية الإضافة الى الكربونيل ثم الحذف

Reactions Involving Addition-Elimination to the Carbonyl Group

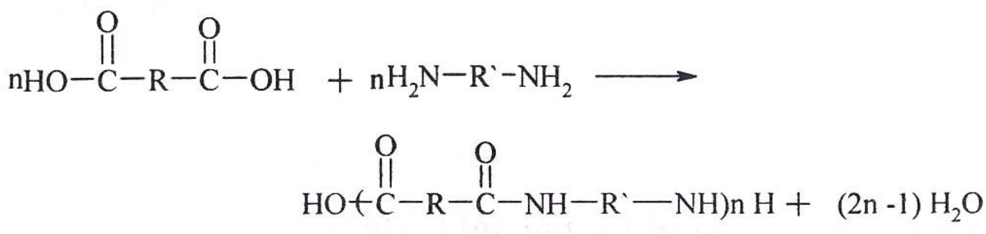
يتضمن التفاعل خطوتين أساسيتين هما خطوة الإضافة إلى الرابطة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي غير مستقر، وتلي ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسطي ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية كما يلي :



ويشمل هذا الصنف عدداً كبيراً من التفاعلات أهمها :

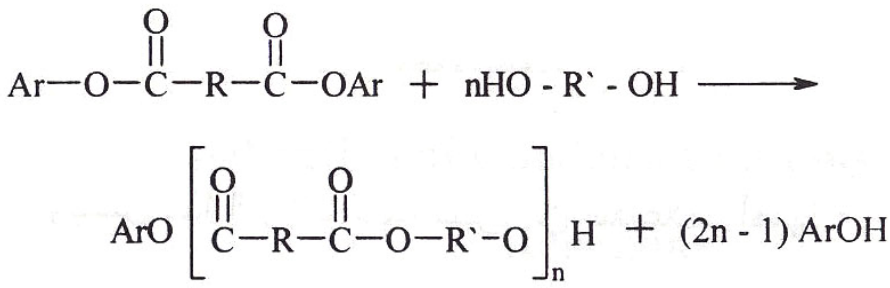
أولاً : **تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أميدات** Polyamides،

ويمكن إسراع هذه التفاعلات باستعمال بعض العوامل المساعدة مثل الأحماض القوية أو أملاحها. ينجز التفاعل بتسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت ضغط مخلخل.



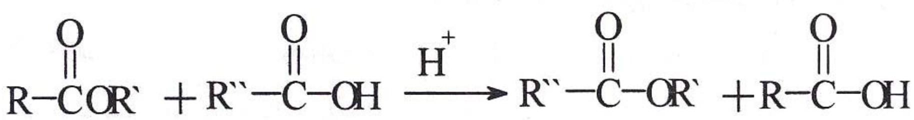
ثانياً : **تبادل أو انتقال الإستر**

يتم هذا التبادل عادة بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي، ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة : R-ONa، $Mg(OR)_2$، PbO وبورات الخارصين $Zn(BO_3)_2$ وغيرها. ويسمى التفاعل هذا أحياناً بالتحلل الكحولي (alcoholysis) أي تفاعل الكحول (من الأفضل أليفاتي) مع الإستر (ذو جزء كحولي أروماتي). يتم هذا النوع من التفاعل كما يلي :



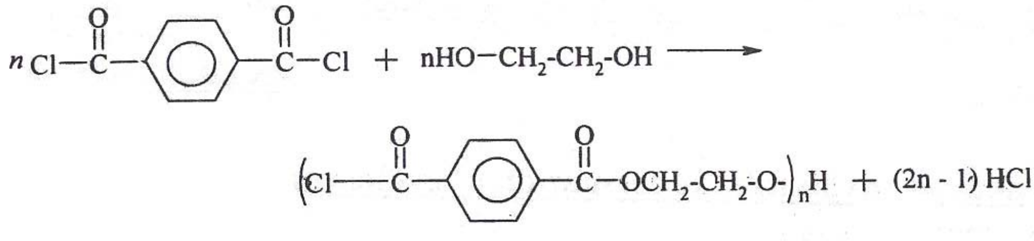
ثالثاً : تبادل مجموعة الأسيل في الأسترات

يتم هذا التفاعل بين أستر وحمض كربوكسيلي بوجود عامل مساعد حامضي عادة حيث يحدث تبادل بين مجموعة الأسيل (R-CO) العائد للإستر والحامض كما يلي :

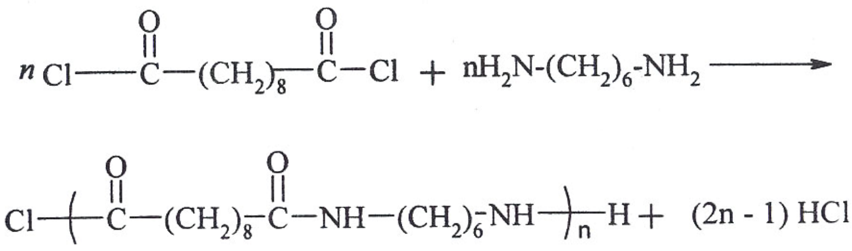


رابعاً : تفاعل الكلوريدات الحامضية والأحماض اللامائية
Reactions of Acid Chlorides and Anhydrides

تمتاز كلوريدات الأحماض (acid chlorides) والأحماض اللامائية (anhydrides) بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الجلايكولات أو المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أسترات أو البولي أميدات على التوالي كما في المعادلات التالية :

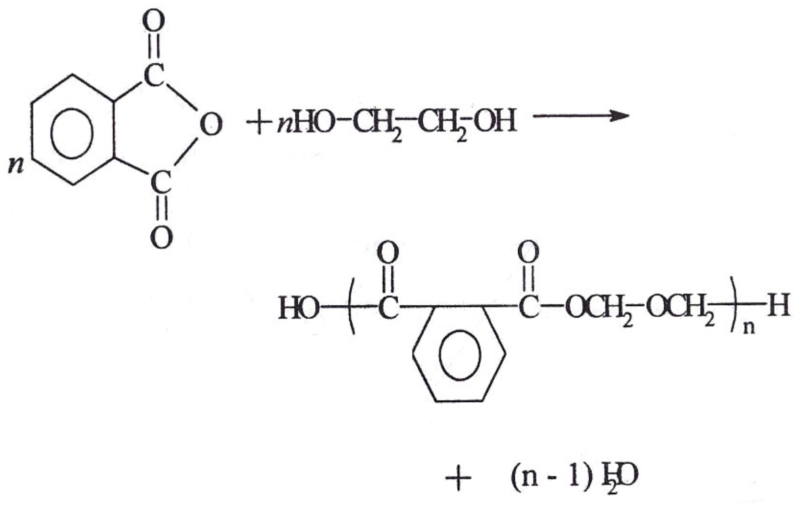


بولي (تيرفثالات الاثيلين)



نايلون 106

إن تفاعلات الأحماض مع الجلايكولات مستعملة بكثرة لغرض إنتاج الراتنجات الألكيدية (alkyde resins). ولعل أهم هذه التفاعلات هو تفاعل حامض الفثاليك اللامائي (phthalic anhydride) مع جلايكول الإيثيلين :

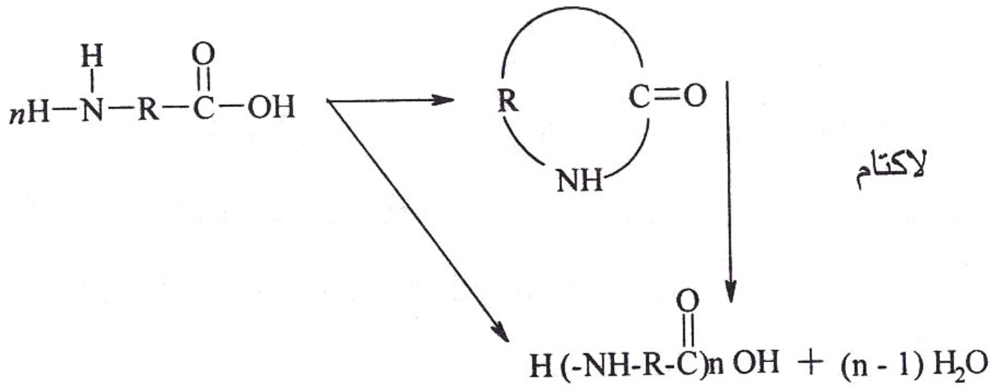


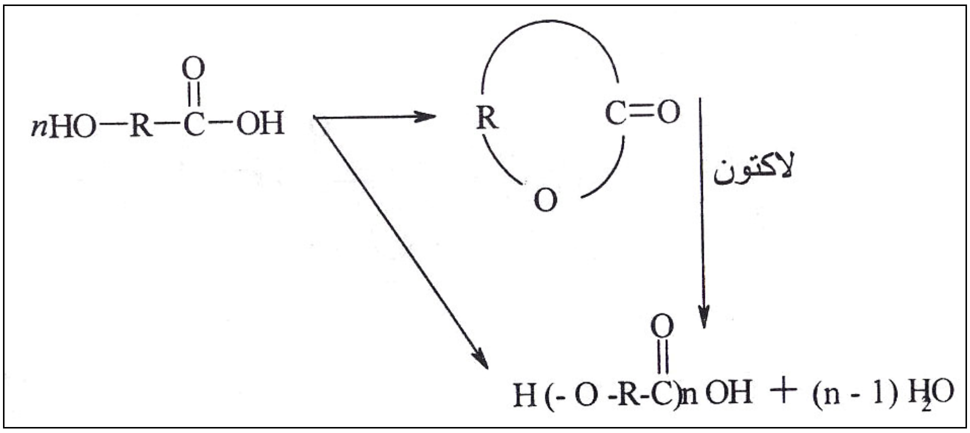
تفاعلات البلمرة التكثيفية

أ) تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقية إضافية الى السلاسل المفتوحة

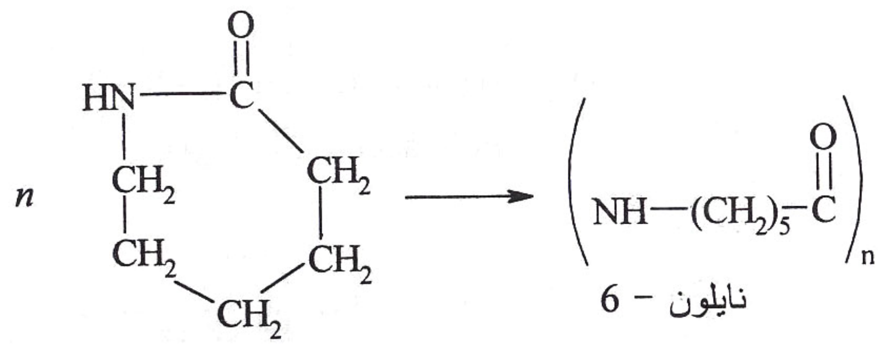
Reactions Involving the Formation of Cyclic Compounds Versus Polymeric Chains

من الأمثلة على ذلك مونوميرات الأحماض الأمينية (amino acids) وأحماض الهيدروكسي الكربوكسيلية (hydroxycarboxylic acids) التي بإمكانها أن تكون السلاسل البوليمرية أو مشتقات اللاكتاك (lactam) واللاكتون (lactone) الحلقية على التوالي وكما هو مبين في التفاعلين الآتيين :





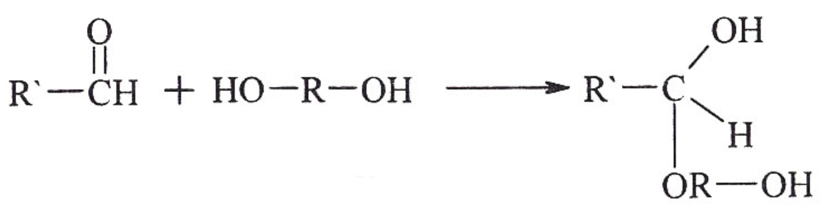
أما العامل الذي يحدد نوعية النـاتج فهو حجم الحلقة المتكونـة أي ثبــات الحلقــة وكــذلك ظــروف التفاعــل. إن المركبــات الحلقيــة المتكونة يمكن تحويلها إلـى بوليمرات ذات سلاسل طويلـة تحت ظــروف معينــة كمــا هــو الحــال عنــد تحضــير النــايلون-6 مــن الكايرولاكتام :

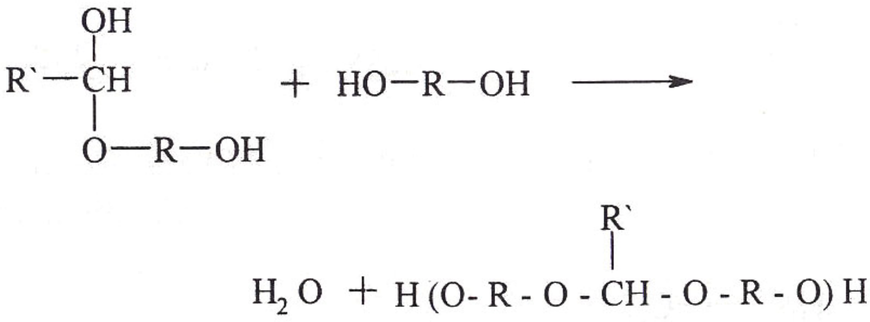


٢) تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الإضافة ثم التعويض
Carbonyl Addition – Substitution Reactions

وأهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الألديهيدات مع الكحولات، والتي تتم بخطوتين خطوة الإضافة الى الرابطة المزدوجة في مجموعة الكربونيل، م تتبعها خطوة التعويض (substitution).

وهذا النوع من التفاعل يستخدم لتحضير بعض البوليمرات كالبولي أسيتالات وراتنجات الميلامين- فورمالدهيد (melamine-formaldehyde)، وراتنجات الفينول فورمالدهيد (phenol phormaldehyde resin) وراتنجات اليوريا فورمالدهيد (urea formaldehyde resin) . ويمكن توضيح خطوتي الإضافة والتعويض في المعادلات التالية لتحضير البولي أسيتال :

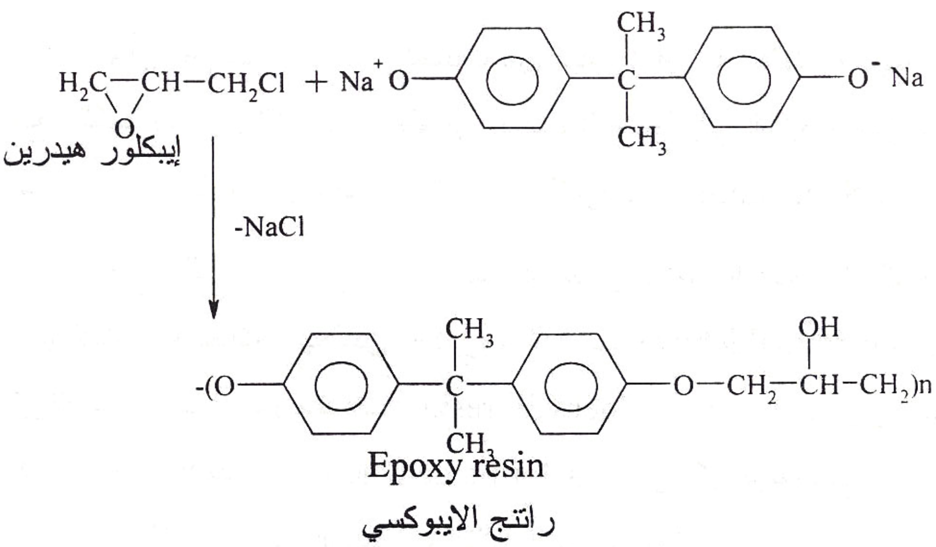




Poly acetal بولي اسيتال

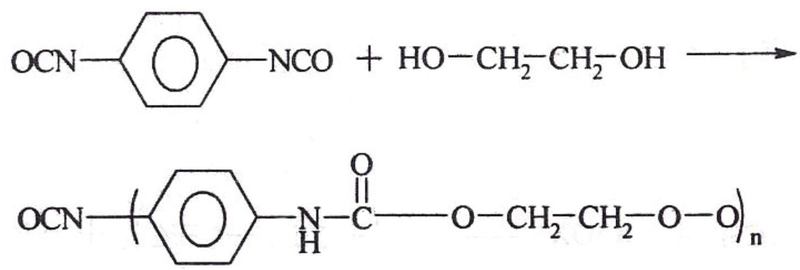
٣) تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية
Nucleophilic Substitution Reactions

تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات أهمها هـي راتنجـات الإيبوكسـي (epoxy resins) تحضـر مـن الإيبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكليوفيلية كقواعد لـويس مثلاً :



٤) تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة
Double Bond Addition Reactions

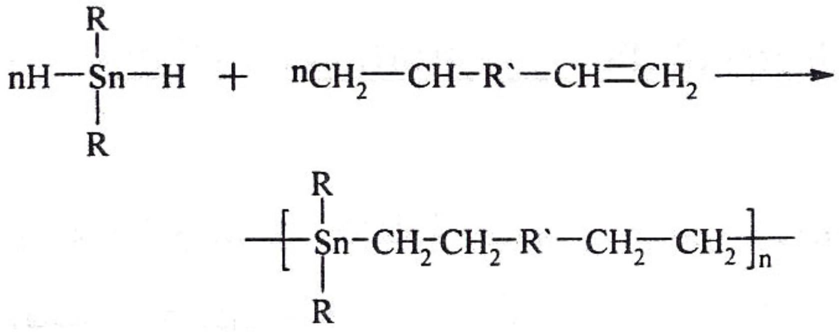
توجـد بعـض تفـاعلات الإضـافة إلـى الربطـة المزدوجـة يمكـن بواسـطتها تحضـير بـوليمرات تكثفيـة، وأهـم أصـناف هـذه البوليمرات هي البولي يوريثات، ويتميز بوجود مجموعة رابطة يوريثانيـة (urethane group) بـين الوحـدات التركيبيـة، ويحضـر هـذا البـوليمر مـن تفاعـل ثنـائي أيزوسـيانات (diisocyanate) مـع مركبـات ثنائيـة الهيدروكسـيل (dihydroxy compounds) كما في التفاعل التالي :



poly(urethane) بولي يوريثان

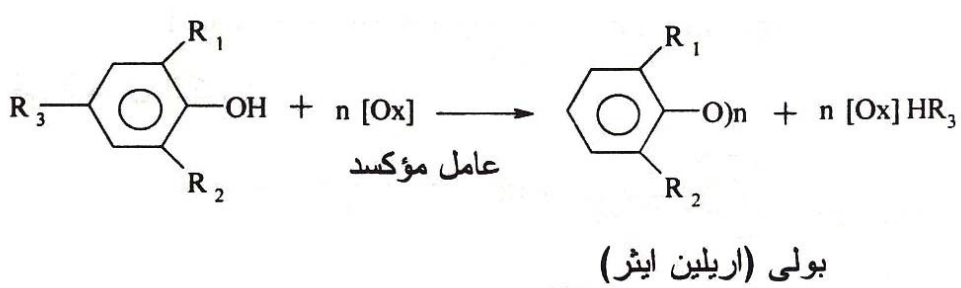
وهناك عدد كبير من البوليمرات يمكن تحضيرها بواسطة هذه التفاعلات منها، بولي يوريا وبولي ثايوكابامات وبولي يوريلين وبـولي (أكسيد الإيمـاين) والبـوليمرات التـي تعتمـد علـى تفاعـل ديلـز- الـدر وبعـض البـوليمرات العضـوية الفلزيـة مثـال ذلـك

البوليمرات الناتجة من إضافة هيدريدات الفلزات العضوية إلى الرابطة المزدوجة :



٥) التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة
Reactions Involving Free Radical Coupling Mechanism

تستخدم تفاعلات ازدواج الجذور الحرة في تحضير عدد من البوليمرات التكثيفية ولعل أهمها هي بولي (أريلين إيثر) والبوليمرات المحتوية على وحدات أستيلينية في تركيبها وبولي (أريلين الكيلدين) وغيرها، وتبين التفاعلات أدناه نماذج لهذه الأصناف الثلاثة من البوليمرات :



$$nCH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + n\,[OX] \longrightarrow \left({-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C\right)_n + n\,[OX]H_2$$

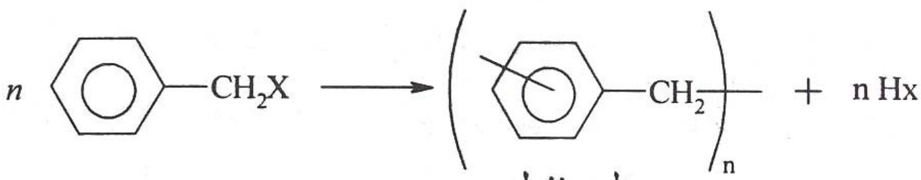
بولى أستلين



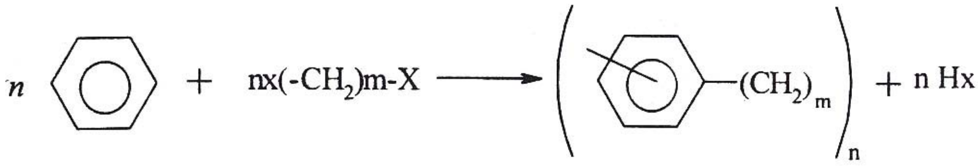
بولى (اريلين الكيليدين)

٦) تفاعلات التعويض الإلكتروفيلية للمركبات الأروماتية
Aromatic Electrophilic-Substitution Reactions

تحضر هذه البوليمرات التكثفية باستخدام عوامل مساعدة ومن النـوع المستخدم في تفاعلات فريدل – كرافت. وأهم هذه البوليمرات هي البولي بنزيل (polybenzyl)، والبولي (أريلين الكيلين) (poly (arylene - alkylene) والبولي (بارافينيلين) (poly(p-phenylene) كما في التفاعلات التالية :

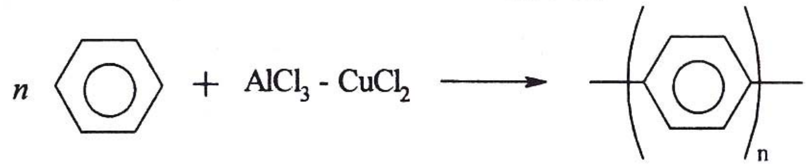


بولى بنزيل



بولي (أريلين الكيلين)

$+ 2nHX$



بولي (بارافنيلين)

حركية البلمرة التكثيفية

Kinetic of Condensation Polymerization

يلاحظ في البلمرة التكثيفية أن المونومير يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل، فعندما تصل جزيئات البوليمر إلى عشر وحدات بنائية متكررة لا تتعدى نسبة المونومير في مزيج التفاعل عن (1 %). من ناحية أخرى نجد في البلمرة التكثيفية إمكانية حدوث التفاعل بين أية جزيئتين في مزيج التفاعل، وعليه فإن سرعة تفاعل البلمرة التكثيفية تتمثل بمجموعة سرع التفاعلات المختلفة التي تحدث بين الجزيئات المتباينة الحجوم، ولقد أثبتت التجارب العملية بعض الحقائق التي تتلخص فيما يلي :

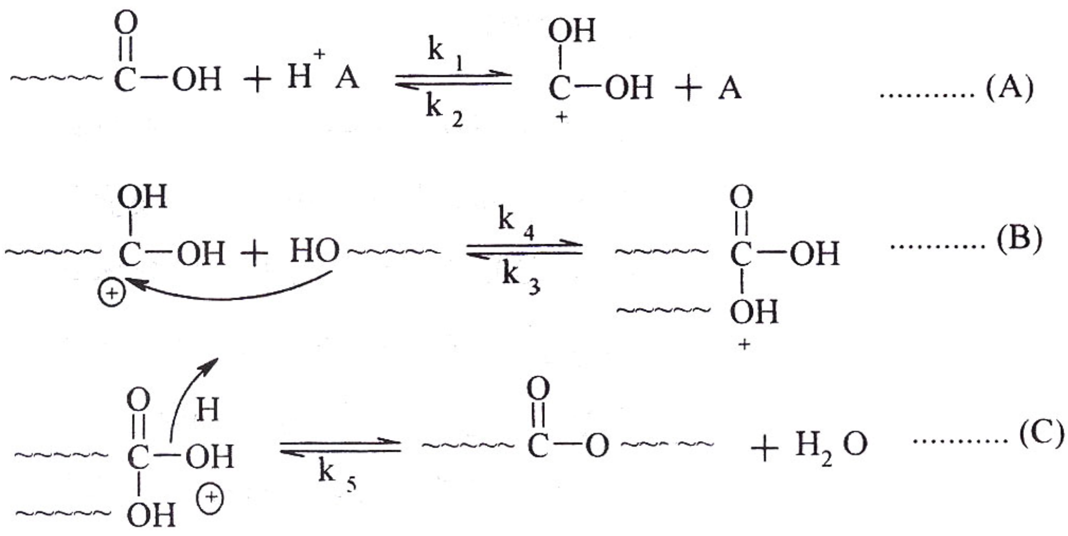
١) إن فعالية المجموعتين الدالتين في جزيئات المونوميرات متكافئة في فعالية البلمرة إذا كانتا مفصولتين عن بعضهما بأكثر من ذرتي كربون.

٢) إن فعالية أي من المجاميع الدالة لا تعتمد على طبيعة المجموعة الدالة الأخرى في الجزيئة سواء كانت متفاعلة أو غير متفاعلة.

٣) إن فعالية المجاميع الدالة لا تعتمد على حجم الجزيئة.

ولبيان حركية البلمرة التكثيفية نأخذ تحضير البولي أسترات كمثال لهذا النوع من التفاعل. من المعروف بأن الأسترة البسيطة

تتم عادة بوجود عوامل مساعدة حامضية حيث يتم التفاعل على خطوتين أساسيتين هما : خطوة إضافة البروتون إلى مجموعة الكاربونيل في الحامض الكربوكسيلي، وخطوة تفاعل الكحول مع مجموعة الحامض المضاف إليها البروتون، كما هو موضح في المعادلات الآتية :



ويقصد بـ (~~~) كافة الجزيئات التي تحمل المجاميع الفعالة الدالة. إن طبيعة معظم تفاعلات التكثيف بشكل عام وتفاعلات الأسترة (esterfication) بشكل خاص هي من التفاعلات العكسية وتنتهي بالإتزان (equilibrium)، وللحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يستوجب أن يسير التفاعل باتجاه واحد وهو اتجاه تكوين البوليمر. لذا يجب إزالة الناتج الثانوي المتكون في تفاعل البلمرة وبذلك يستمر التفاعل نحو تكوين

البـوليمر، وعنـد ذلـك يمكننـا اعتبـار التفاعـل غيـر عكسـي عنـد دراسة حركية التفاعل في مثل هذه الظروف الخاصة.

يعبر عادة عن سرعة تفاعل البلمرة بدلالة تراكيز المجاميع الدالـة المتفاعلـة، ويمكـن تتبـع سير التفاعـل عملياً وذلك بمعايرة مزيج التفاعـل مـع قاعـدة لغـرض تعيـين تركيـز مجـاميع الكربوكسـيل المتبقية بعد مرور فترات زمنية مختلفة منذ بدء البلمرة.

ولقد وجد فـي تفـاعلات تكوين البـولي أسـترات أن خطـوة إضـافة البروتون إلى مجموعـة الكربوكسيل تعد بمثابـة الخطـوة المحـددة لسرعة تفاعل البلمرة ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل لمرحلـة التكاثر من المعادلة :

$$R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = k_3\left[\sim\sim C^+(OH)_2\right]\left[\sim\sim OH\right]...... \quad (D)$$

حيـث أن $\left[\sim\sim COOH\right],\left[\sim\sim OH\right],\left[\sim\sim C^+(OH)_2\right]$ تمثـل تراكيـز مجـاميع الكربوكسيل والهيدروكسيل والكربوكسيل المتحد ببروتـون علـى التوالي مقاسة بوحدات المول/لتر. وهذه المعادلـة غيـر مستعملة عملياً لتعيـين سـرعة تفاعـل البلمـرة لأنـه لا يمكـن إيجـاد تركيـز $\left[C^+(OH)_2\right]$ بسـهولة، لـذلك يحـول الـى صـيغة أكثـر عمليـة وذلـك بالتعويض عن تركيز $\left[C^+(OH)_2\right]$ في المعادلة المتوازنة (A) بمـا يساويها كما يلي :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\left[\sim\sim C^+(OH)_2\right]\left[A^-\right]}{\left[\sim\sim COOH\right]\left[HA\right]} \quad \text{..................................(F)}$$

$$\left[\sim\sim C^+(OH)_2\right] = \frac{k_1\left[\sim\sim COOH\right]\left[HA\right]}{k_2\left[A^-\right]} \quad \text{...............(G)}$$

وبـــــالتعويض عــــن قيمــــة $\left[C^+(OH)_2\right]$ فــــي المعادلــــة D

$\left(R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = k_3\left[\sim\sim C^+(OH)_2\right]\left[\sim\sim OH\right]\right)$ نحصل على :

$$\because \left[\sim\sim C^+(OH)_2\right] = \frac{k_1\left[\sim\sim COOH\right]\left[HA\right]}{k_2\left[A^-\right]}$$

$$\because R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = k_3\left[\sim\sim C^+(OH)_2\right]\left[\sim\sim OH\right]$$

$$R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = k_3\frac{k_1\left[\sim\sim COOH\right]\left[HA\right]}{k_2\left[A^-\right]}\left[\sim\sim OH\right]$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = \frac{k_3 k_1\left[COOH\right]\left[HA\right]\left[OH\right]}{k_2\left[A^-\right]} \quad \text{...........(H)}$$

يمكن التعبير عن قيمة $[A^-]$ تركيز الشق السالب للحامض من معادلة تفكك الحامض الآتية :

$$HA \rightarrow H^{+} + A^{-}$$

$$K_{HA} = \frac{\left[H^{+}\right]\left[A^{-}\right]}{\left[HA\right]}$$

$$\Rightarrow \left[A^{-}\right] = \frac{K_{HA}\left[HA\right]}{\left[H^{+}\right]} ....(J)$$

وبـالتعويض عـن قيمـة $[A^{-}]$ تركيـز الشـق السـالب للحـامض مـن معادلـة تفكك الحامض (معادلة J) $\left[A^{-}\right] = \frac{K_{HA}\left[HA\right]}{\left[H^{+}\right]}$ نحصل على :

$$\because \left[A^{-}\right] = \frac{K_{HA}\left[HA\right]}{\left[H^{+}\right]}$$

$$\because R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = \frac{k_3 k_1\left[COOH\right]\left[HA\right]\left[OH\right]}{k_2\left[A^{-}\right]}$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = \frac{k_3 k_1\left[COOH\right]\left[HA\right]\left[OH\right]}{k_2 \frac{K_{HA}\left[HA\right]}{\left[H^{+}\right]}}$$

$$R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = \frac{k_3 k_1\left[COOH\right]\left[\cancel{HA}\right]\left[OH\right]\left[H^{+}\right]}{k_2 K_{HA}\left[\cancel{HA}\right]}$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{-d\left[COOH\right]}{dt} = \frac{k_3 k_1\left[COOH\right]\left[OH\right]\left[H^{+}\right]}{k_2 k_{HA}} ....(K)$$

يبدو من المعادلتين(K, H) :

$$\left(R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [COOH][HA][OH]}{k_2 [A^-]} \right)$$

و

$$\left(R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [COOH][OH][H^+]}{k_2 k_{HA}} \right)$$

أن لطبيعة الحامض المستخدم تأثير كبير على سرعة البلمرة فيما إذا كان الحامض المستعمل حامضاً قوياً مثل حامض الكبريتيك الذي يستخدم كعامل مساعد خارجي أو في حالة عدم استخدام حامض كعامل مساعد خارجي كما يلي :

أولاً : حركية البلمرة في حالة عدم وجود عامل مساعد خارجي

Kinetics of Polymerization without External Catalyst

في حالة عدم استخدام الحامض كعامل مساعد خارجي فإن المونومير المحتوي على مجاميع الكربوكسيل الحامضية يمتلك نفسه كعامل مساعد (self catalyzed) لتكوين البولي أسترات. وفي هذه الحالة يعوض عن تركيز (HA) بالتركيز (COOH) بالشكل التالي :

$$\frac{-d[COOH]}{dt} = k[COOH]^2[OH] ....(A)$$

حيث أن k يمثل قيم الثوابت (k_3, k_2, k_1) والتركيز [A] .

ويبدو من المعادلة $\left(\frac{-d[COOH]}{dt}=k[COOH]^2[OH]\right)$ أن التفاعل من دون عامل مساعد خارجي هو من الرتبة الثالثة (third order reaction) أي يكون اعتماده على تركيز مجاميع الكربوكسيل من الدرجة الثانية $[COOH]^2$ وكل جزيئة متفاعلة يقابلها جزيئة أخرى تسلك كعامل مساعد.

وبما أن التفاعلات التكثيفية تستوجب استخدام تراكيز متكافئة من المجاميع الفعالة، فإن تركيز [OH] يكون مساوياً لتركيز [COOH] وتصبح العادلة (A) بالشكل الآتي :

$$R_p=\frac{-d[C]}{dt}=k[C]^2.[C]=k\ [C]^3 \text{........(B)}$$

حيث C يمثل تركيزاً معيناً.

وبعد تكامل المعادلة (B) Integration نحصل على :

$$2kt=\frac{1}{c^2}+X\text{......................(C)}$$

حيث :

X : ثابت التكامل

T : عبارة عن فترة البلمرة. وعندما يكون الزمن (t = 0) تكون ($c = c_o$) أي أن ثابت التكامل :

$$X = \frac{1}{{c_o}^2}$$

ويمكن التعبير عن المعادلة (C) : $\left(2kt = \frac{1}{c^2} + X\right)$ نسبة للمجاميع الدالة المتفاعلة.

فلو فرضنا بأن نسبة المجاميع الدالة المتفاعلة بعد مرور الزمن (t) على البلمرة = P فتكون نسبة المجاميع الفعالة غير المتفاعلة المتبقية عند الزمن (P – 1) = t أي أن تركيز الدالات غير المتفاعلة عند الزمن t والتي يمكن تعيينها بواسطة المعايرة مثلاً يكون مساوياً :

$$c = c_o\left(1 - P\right)\text{.................(D)}$$

وبالتعويض عن قيمة c في المعادلة (C) : $\left(2kt = \frac{1}{c^2} + X\right)$ نحصل على :

$$\because c = c_o(1 - P)$$

$$\because 2kt = \frac{1}{c^2} + X$$

$$2kt = \frac{1}{(c_o(1 - P))^2} + X$$

$$2kt = \frac{1}{(c_o)^2(1 - P)^2} + X$$

$$\Rightarrow 2(c_o)^2 kt = \frac{1}{(1 - P)^2} + X.................(F)$$

إن المقدار $\left(\frac{1}{(1 - P)}\right)$ يمثل النسبة بين تركيز المجاميع الفعالة الكلية في بداية التفاعل إلى تركيز المجاميع الفعالة غير المتفاعلة وهذا يمثل مقدار مهم جداً يدعى بدرجة البلمرة (Dp = degree of polymerization) والذي يعبر عنه عادة بـ (X^n). وبالتعويض عن قيمة (1/1-P) في المعادلة (F) :

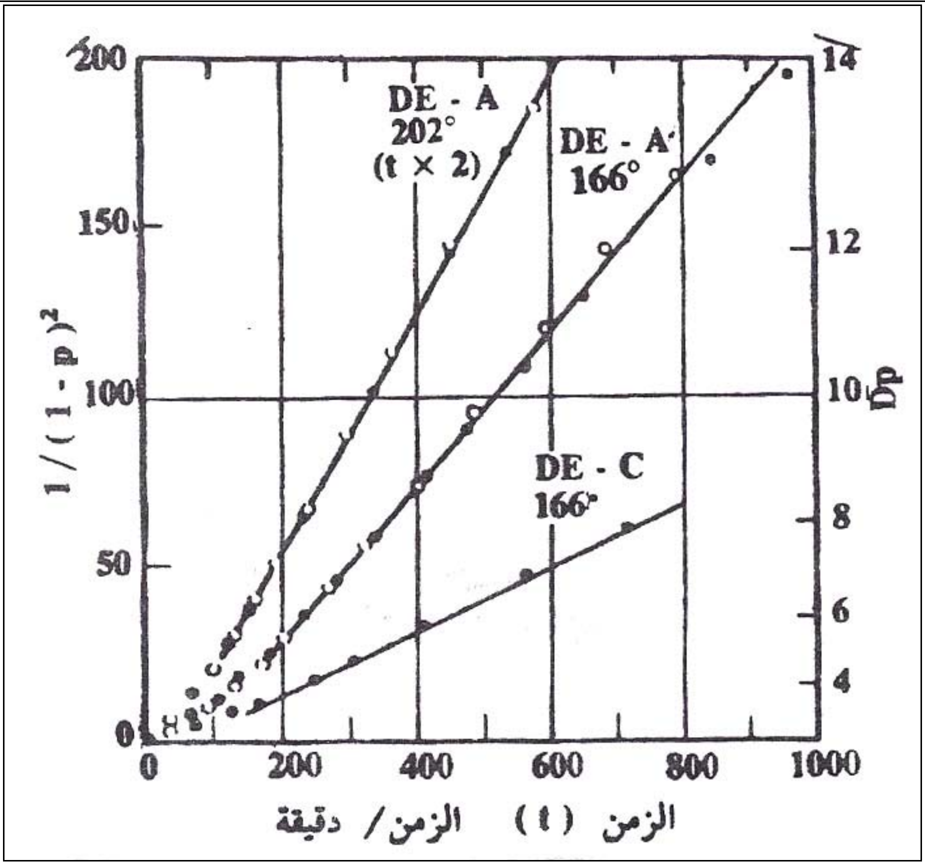
$\left(2(c_o)^2 kt = \frac{1}{(1 - P)^2} + X\right)$ ينتج :

$$\because 2(c_o)^2 kt = \frac{1}{(1 - P)^2} + X$$

$$\because Dp = \frac{1}{(1 - P)}$$

$$\Rightarrow 2(c_o)^2 kt = (Dp)^2 + X................(G)$$

أي أن درجـة البلمـرة تـزداد طرديـاً مـع زمـن التفاعـل وعنـد رسـم العلاقـة البيانيـة بـين (1/1-P) أو Dp وزمـن البلمـرة (t) نحصـل على العلاقة المبينة في الشكل (١).



شكل (١) : تفـاعلات داي إيثيلـين جلايكـول (DE) حـع حـامض الأديبيـك (A) مـرة ومـع حامض الكربويك مرة أخرى حيث يظهر علاقة الزمن بـ Dp

ثانياً : حركية البلمرة التكثيفية في وجود عامل مساعد خارجي
Kinetics of Externally Catalysed Condensation Polymerization

وجد أنه عند استعمال عامل مساعد خارجي يكون تركيز [HA] و $[H^+]$ ثابتاً خلال عملية البلمرة ولذلك تصبح معادلة سرعة التفاعل :

$$R_p = -\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_{HA}}[COOH][OH] \text{..........(A)}$$

فإذا عبرنا عن تراكيز المجاميع الدالة بـ (c) تصبح المعادلة (A) السابقة كما يلي :

$$R_p = -\frac{dc}{dt} = k\,C^2 \text{..........................(B)}$$

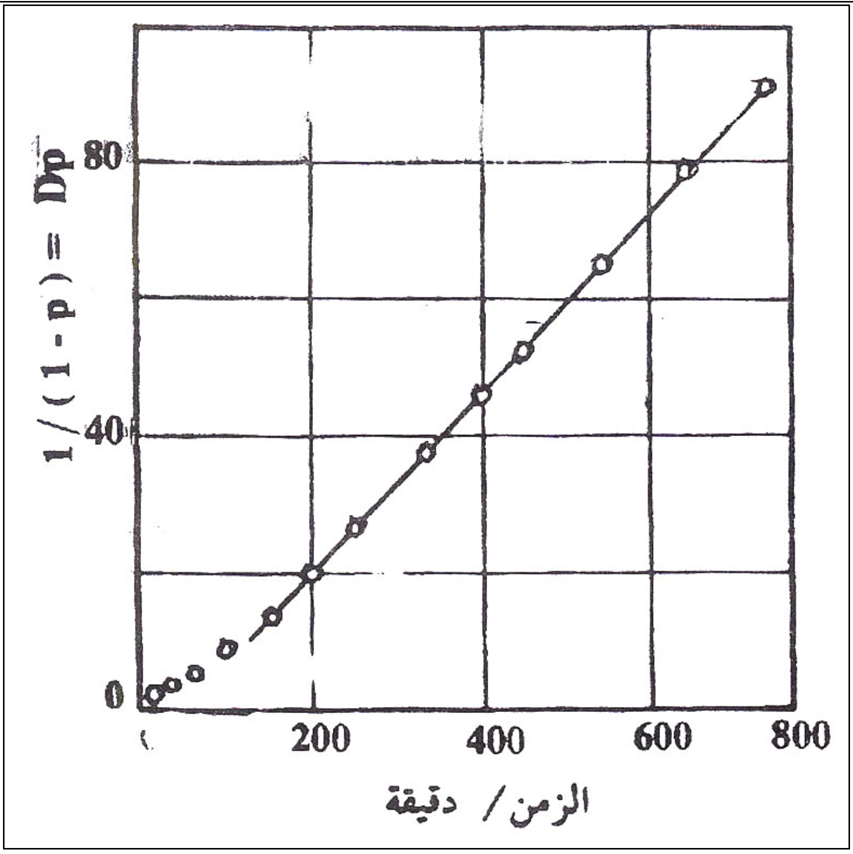
أي أن معادلة سرعة التفاعل هي من الدرجة الثانية بالنسبة لتركيز المونوميرين المستخدمين. أما إذا عبرنا عن التركيز بشكل نسبي مثل نسبة المجاميع الدالة غير المتفاعلة ثم تكامل العادلة (B) السابقة نحصل على :

$$c_o kt = \frac{1}{1-p} + X \text{ ....(C)}$$

وبـالتعويض عـن قيمـة (1/1-p) والمسـاوية لدرجـة البلمـرة Dp نحصل على :

$$c_o kt = Dp + X \text{ ....(D)}$$

وعند رسم العلاقة البيانيـة بين درجـة البلمـرة Dp وزمـن البلمـرة (t) نحصـل على العلاقة المبينة في الشكل (٢).



شكل (٢) : تغير Dp مع تغير الزمن عند بلمرة داي إيثيلين جلايكول مع حـامض الأديبيك بوجـود كميـة مـن بـاراتولوين حـامض السـلفونيك (p-toluenesulfonic) (0.4 % نسـبة مولية) كعامل مساعد.

ويلاحظ من الشكل أن درجة البلمرة تزداد بزيادة زمن التفاعل، إلا أن معدل الزيادة في درجة البلمرة مع الزمن تكون أكبر في حالة استخدام عامل مساعد خارجي مما هو في حالة عدم استعمال عامل مساعد.

الفصل السابع

البلمرة بالإضافة

Polymerization by Addition

الفصل السابع

البلمرة بالإضافة

Polymerization by Addition

يمكن تقسيم بلمرة الإضافة إلى نوعين رئيسيين هما :

١) البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.

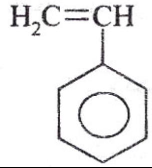
٢) البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية، وتكون على نوعين : البلمرة الأنيونية والبلمرة الكاتيونية.

إذا كانت المجاميع المعوضة كبيرة الحجم فإنها تعيق البلمرة بسبب الإعاقة الفراغية (steric hindrance). أما إذا كانت المجاميع المعوضة من النوع الذي تسحب الإلكترونات (electron withdrawing) فإنها تؤدي إلى تقليل الكثافة الإلكترونية على الكربون المتصل بالرابطة المزدوجة. وفي هذه الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الأنيونية (anionic polymerization)، كالأكريلونتريل مثلاً.

بينما إذا كانت المجاميع المعوضة واهبة للإلكترونات (electron donating groups) فإنها تزيد الكثافة الإلكترونية على الرابطة المزدوجة، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونومير بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البروبيلين.

وبصورة عامة فإن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة الجذور الحرة. ويوضح الجدول (١) أنوع البلمرة المناسبة لعدد من مونوميرات الفينيل المهمة تجارياً.

جدول (١) نوع البلمرة المناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل المهمة صناعياً

المونومير	التركيب الكيميائي	نوع البلمرة		
		جذور حرة	كاتيونية	أنيونية
إيثيلين	$CH_2=CH_2$	√	√	√
١، ٣ – بيوتاداايين	$CH_2=CH-CH=CH_2$	√	√	√
١، ١ – داي الكيل أوليفين	$R_2C=CH_2$	×	√	×
ستيرين	$H_2C=CH$ 	√	√	√
أوليفين أحادي الهالوجين	$HC(X)=CH_2$	√	×	×
أسترات الفينيل	$R-C(=O)-O-CH=CH_2$	√	×	×
أكريلات الميثيل	$H_2C=CH-C(=O)-OMe$	√	×	√
أكريلونتريل	$CH_2 = CH-CN$	√	×	√
ميثيل أكريلونتريل	$CH_3C(CN)=CH_2$	√	×	√
أكريل أميد	$H_2C=CH-C(=O)-NH_2$	√	×	√
ميثيل أكريل أميد	$H_2C=C(CH_3)-C(=O)-NH_2$	√	×	√
إيثر الفينيل	$H_2C = CH - O - R$	×	√	×

أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة
Type of Initiators Used in Free Radical Polymerization

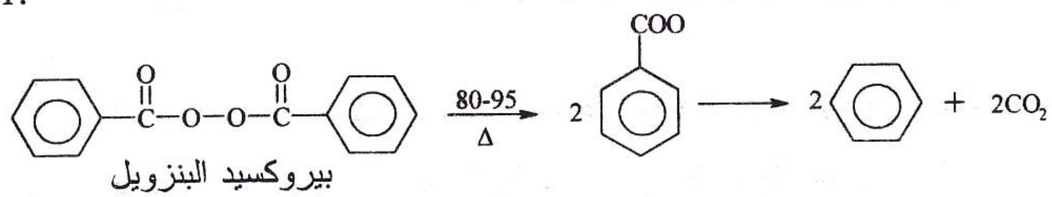
إن البادئات المستخدمة بشكل عام في هذه البلمرة هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الإرتباط بجزيئات المونومر، لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونومر، وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن. وهناك أنواع مختلفة من هذه البادئات تستعمل في بلمرة مونومرات الفينيل ولكل منها ميزتها الخاصة التي تجعلها مناسبة لبلمرة مونومرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة.

أولاً : البادئات الحرارية Thermal Initiators

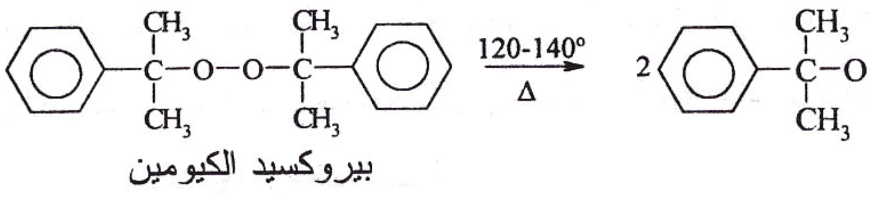
وتشمل هذه على مركبات غير مستقرة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة. ومن أهم أصناف هذه المركبات هي البيروكسيدات (peroxides) والهيدروبيروكسيدات (hydroperoxide) ومركبات الآزو(azo-compounds) والداي آزو (diazo-compounds) وتسمى مثل هذه البادئات في بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية (الحفازات الحرارية)

(Thermal Catalysts)، وهنالك عدد كبير من المركبات المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة لكنها تختلف من حيث طاقة تفككها، ولعل أكثر هذه المركبات استخداماً على النطاق الصناعي هو بيروكسيد البنزويل (benzoyl peroxide) وبيروكسيد الكيومين (cumene peroxide) وازوايزو بيوتيرونتريل (AIBN) azoisobuteronitrile) والمعادلات التالية توضح ذلك :

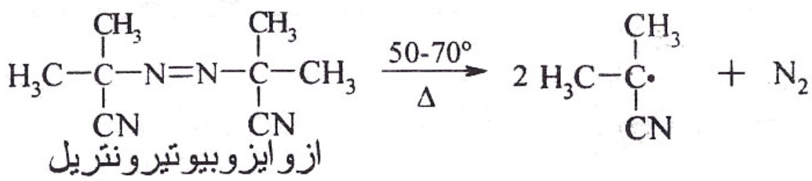
1.



2.

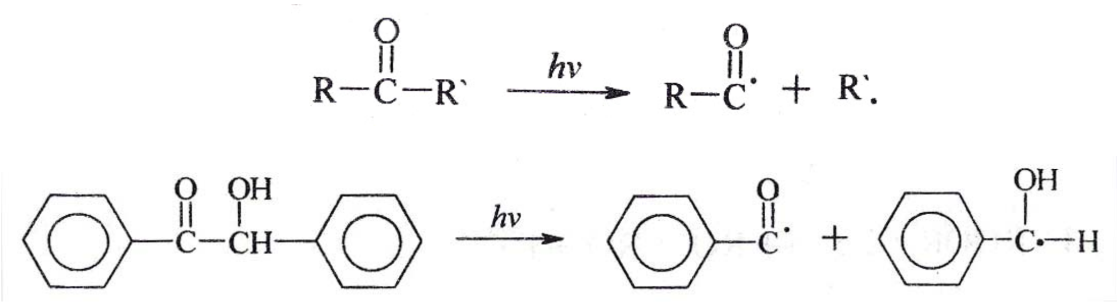


3.

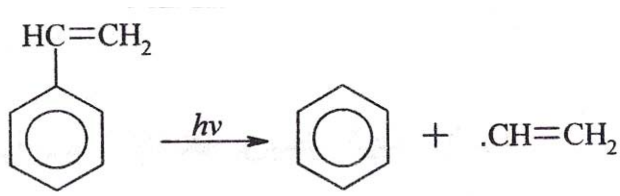


ثانيًا : البادئات الضوئية Photoinitiators

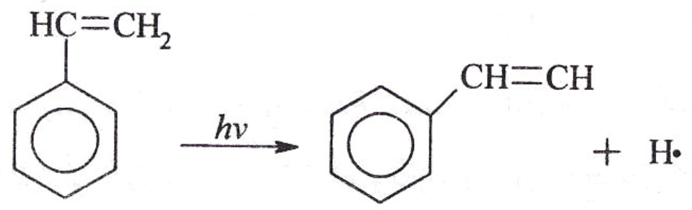
إن معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضاً بتأثير الضوء وبطول موجي مكونة جذوراً حرة كما هو الحال مع بعض مركبات الكربونيل والهاليدات والمركبات العضوية المعدنية (organometallics) والمعادلات التالية توضح ذلك :



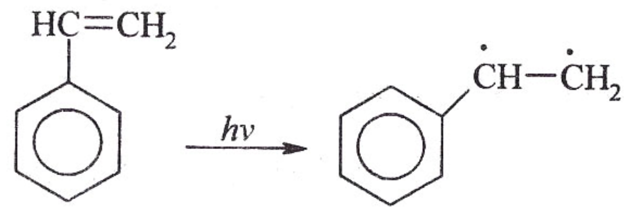
وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومر نفسها، وذلك عند تعرضها لضوء ذي طول موجي معين، كما هو الحال مع الستيرين مثلاً الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :

1. 

أو

2. 

أو

3. 

ثالثاً : بادئات الأكسدة والإختزال Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال في تكوين الجذور الحرة، وهذه خاصية مهمة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات حرارة منخفضة تتراوح بين (0 - 50 ºC) ، وتستعمل مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة (emulsion polymerization). وقد تكون تفاعلات الأكسدة والإختزال عضوية أو لا عضوية، ون أمثلة هذه التفاعلات تفكك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة كما يلي :

1. $ROOR + Fe^{++} \rightarrow RO^{-} + RO^{\cdot} + Fe^{+++}$

2. $R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\ OR + Fe^{++} \longrightarrow RCOO^{-} + RO^{\cdot} + Fe^{+++}$

3. $O_3S-O-O-SO_3^{-} + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + SO_4^{=} + SO_4^{\cdot}$

حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة

Kinetic of Free Radical Addition Polymerization

بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة المتمثلة بخطوات البدء والتكاثر أو الإنتشار والانتهاء. ولغرض توضيح حركية البلمرة بواسطة الجذور الحرة نأخذ مثالاً عاماً كالمونومير M والبادئ I :

١) مرحلة البدء :

تتلخص بخطوتين، خطوة تفكك البادئ لتكوين الجذور الحرة وخطوة ارتباط الجذور الحرة مع جزيئة المونومير لتكوين مركز فعال كما يلي :

$$I \xrightarrow{k_d} 2R$$

$$R^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{k_a} R\text{-}M_1$$

حيث أن :

k_d : ثابت تفكك البادئ (decomposition constant)

k_a : ثابت إضافة الجذر الحر الى المونومير.

٢) مرحلة التكاثر أو الإنتشار Propagation Step

وتتضمن إضافة مزيد من جزيئات المونومير إلى المركز الفعال المتكون من مرحلة البدء كما يلي :

$$R\text{-}M_1^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_2^{\bullet}$$

$$RM_2^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_3^{\bullet}$$

$$RM_x^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} RM_x^{\bullet} + I$$

حيث :

k_p : يمثل ثابت سرعة التكاثر

يلاحظ أن ثابت السرعة لجميع خطوات التكاثر متساوي، لأن سرعة التفاعل لا تعتمد على حجم السلسلة البوليمرية.

٣) مرحلة الإنتهاء Termination

فتتضمن أكثر من نوع من تفاعلات الإنتهاء وأهمها :

أ) تفاعلات ازدواج الجذور الحرة (coupling)

$$Mx^{\bullet} + My^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} M_{x+y}$$

ب) تفاعلات الإضمحلال Disproportionation

وتتم بين اثنين من السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول إحداهما الى سلسلة منهية برابطة مزدوجة والأخرى مشبعة :

$$Mx^{\bullet} + My^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} M_x + M_y$$

ج) تفاعلات انتقال السلسلة النامية
Chain Transfer Reactions

قد تنتقل السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير أو إلى جزيئة المذيب أو الى سلسلة بوليمر كما هو مبين أدناه على التوالي :

$$M_x^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{tr}M} M_{x+} M^{\bullet}$$

$$M_x^{\bullet} + S\ (solvent) \xrightarrow{k_{tr}S} M_x + S^{\bullet}$$

$$M_x^{\bullet} + P\ (polymer) \xrightarrow{k_{tr}P} M_x + P^{\bullet}$$

$$M_x^{\bullet} + I\ (Initiator) \xrightarrow{k_{tr}I} M_x + I^{\bullet}$$

يمكن التعبير عن سرعة تفاعل البدء كما يأتي :

$$R_i = \left(\frac{-d\left[M^{\bullet}\right]}{dt}\right)_i = 2\, f\, k_d [I]$$

حيث :

F : يمثل نسبة الجذور الحرة الفعالة الناتجة عن تفكك البادئ. وبقصد بالفعالة هنا الجذور الحرة القادرة على النمو وتكوين السلاسل البوليمرية.

[I] : تركيز البادئ المستخدم في البلمرة

R_i : سرعة تفاعل البدء

إن سرعة تفاعل الإنتهاء هي مجموع سرع تفاعلات الإنتهاء والتي تحدث فعلاً أثناء البلمرة، فإذا كان الإنتهاء يحدث فقط من جراء ازدواج الجذور الحرة فتكون سرعة تفاعل الإنتهاء كما يلي :

$$R_t = \left(\frac{-d\left[M^{\bullet}\right]}{dt} \right)_t = 2\,k_t\left[M^{\bullet}\right]^2$$

أما إذا كانت جميع تفاعلات الإنتهاء تحدث فعلاً فيعبر عن سرعة تفاعل الإنتهاء كما يأتي :

$$R_t = 2\,k_t\left[M^{\bullet}\right]^2 + k_{td}\left[M_x^{\bullet}\right]\left[M_y^{\bullet}\right] + k_{tm}\left[M_x^{\bullet}\right]\left[M\right] + k_{tr}\left[M_x^{\bullet}\right]\left[S\right] + k_{tp}\left[M_x^{\bullet}\right]\left[P^{\bullet}\right] + k_{tr.I}\left[M_x^{\bullet}\right]\left[I\right]$$

ازدواج، اضمحلال، انتقال الى المونومير، انتقال الى المذيب، انتقال الى البوليمر، انتقال السلسلة الى المذيب

باختيار ظروف البلمرة المناسبة يمكن التقليل من حدوث الكثير من تفاعلات الإنتهاء السابقة الذكر عدا تفاعل الإنتهاء بواسطة

ازدواج الجذور الحرة. ويلاحظ مما سبق أن تركيز الجذور الحرة $[M^{\bullet}]$ يبقى ثابتاً خلال عملية البلمرة لأنه يحدث هناك نوعاً من الاتزان بين عدد المراكز الفعالة المتكونة وعدد السلاسل النامية المنتهية وعليه فإن سرعة تفاعل البدء تكون مساوية تقريباً لسرعة تفاعل الانتهاء عند حالة الاتزان أو ما يسمى بحالة الاستمرار أو الاستقرار (steady state).

$$R_i = R_t$$

وبالتعويض عن قيم R_i وعن R_t نحصل على :

$$R_i = \left(\frac{-d[M^{\bullet}]}{dt}\right)_i = 2\,f\,k_d[I]$$

$$R_t = \left(\frac{-d[M^{\bullet}]}{dt}\right)_t = 2\,k_t[M^{\bullet}]^2$$

$$\text{at steady state : } R_i = R_t$$

$$2\,f\,k_d[I] = 2\,k_t[M^{\bullet}]^2$$

$$[M^{\bullet}]^2 = \frac{\cancel{2}\,f\,k_d[I]}{\cancel{2}\,k_t}$$

$$[M^{\bullet}]^2 = \frac{f\,k_d[I]}{k_t}$$

$$[M^{\bullet}] = \sqrt{\frac{f\,k_d[I]}{k_t}}$$

$$[M^{\bullet}] = \left(\frac{f\,k_d[I]}{k_t}\right)^{1/2}$$

أما سرعة تفاعل التكاثر أو الإنتشار فيعبر عنها كما يلي :

$$R_P = \left(\frac{-d[M]}{dt}\right) = k_p[M][M^{\bullet}]$$

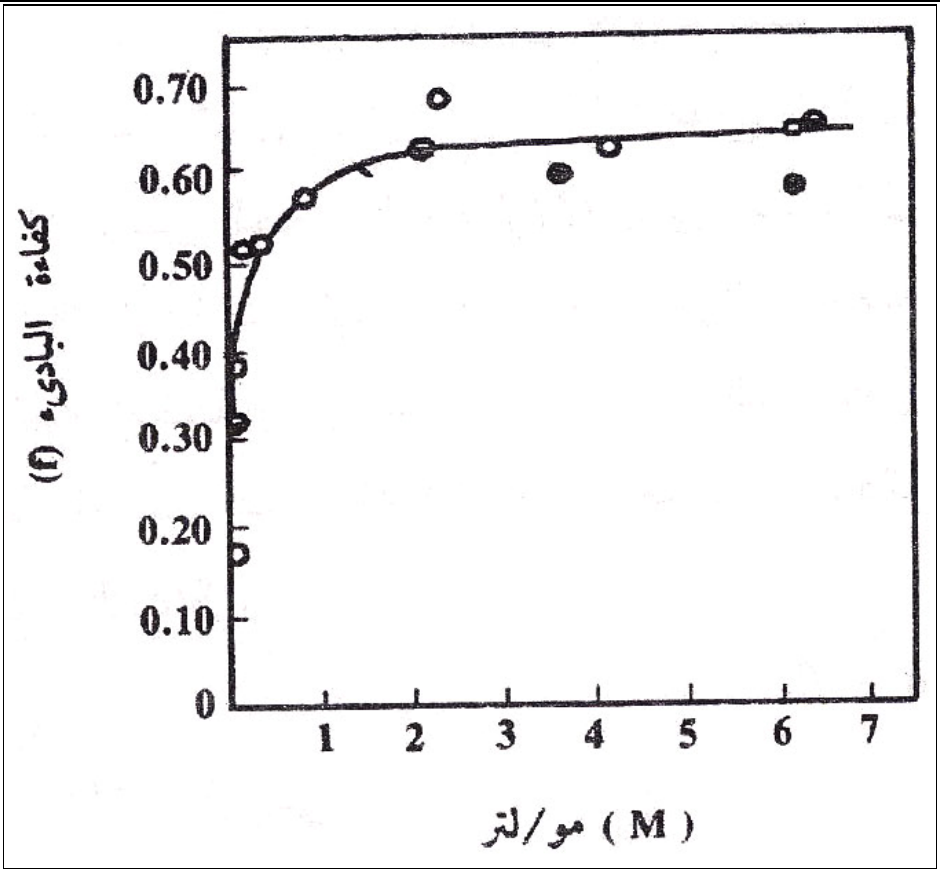
ويمكن التعويض عن قيمة $[M^{\bullet}]$ في المعادلة $\left(R_P = \left(\frac{-d[M]}{dt}\right) = k_p[M][M^{\bullet}]\right)$ من المعادلة $\left([M^{\bullet}] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t}\right)^{1/2}\right)$ كما يلي :

$$R_P = \left(\frac{-d[M]}{dt}\right) = k_p[M][M^{\bullet}]$$

$$\because [M^{\bullet}] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t}\right)^{1/2}$$

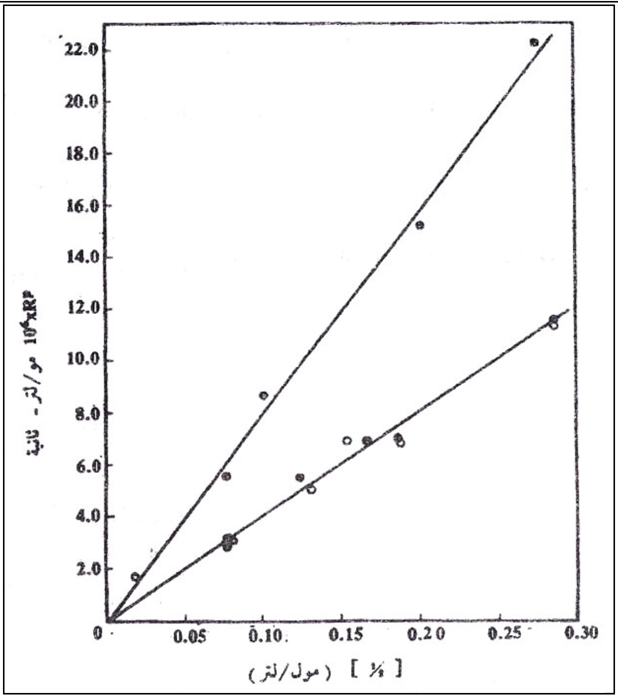
$$\Rightarrow R_P = \left(\frac{-d[M]}{dt}\right) = k_p[M]\left(\frac{f k_d [I]}{k_t}\right)^{1/2}$$

ويلاحظ أن سرعة البلمرة تتناسب تناسباً طردياً مع الجذر التربيعي لتركيز البادئ $[I]^{1/2}$ وتركيز المونومير. ومن ناحية أخرى فقد وجد بأن قيمة (f) لا تعتمد على تركيز المونومير إذا كانت فعالية البادئ عالية، ولكن عندما تكون فعالية البادئ منخفضة فإن قيمة (f) تعتمد على تركيز المونومير كما بالشكل (١).



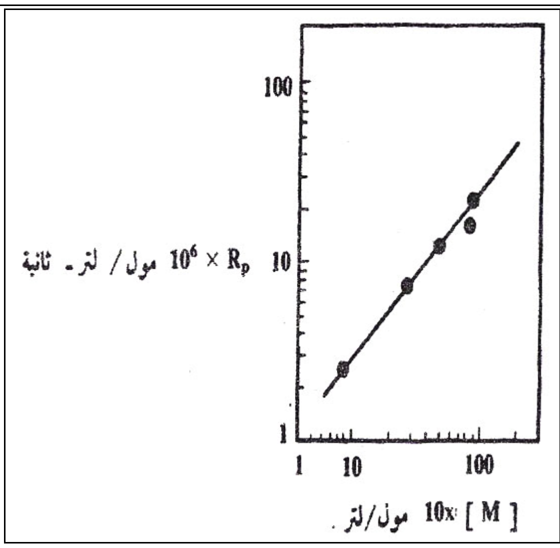
شكل (١) : تأثير تركيز المونومير على فعالية البادئ حيث أن المونومير في هذه العلاقة هو الستيرين والبادئ هو (AIBN) وتشير النقاط الى قيم تراكيز البادئ المستخدمة 0.20، 0.50، 1.00 جم/لتر على التوالي.

فعندئذ تصبح سرعة التفاعل تتناسب مع $[M]^{3/2}$ ويبين الشكل (٢) العلاقة بين سرعة البلمرة (R_p) والجذر التربيعي لتركيز البادئ $[I]^{1/2}$.



شكل (٢) : العلاقة بين سرعة البلمرة Rp والجذر التربيعي لتركيز الباديء ($I^{1/2}$) لعدد من الأنظمة ميثيل ميثا أكريلات، بيروكسيد البنزويل عند (50 ºC) وبنزوات الفينيل : (AIBN) عند (60 ºC) (**O**).

أما الشكل (٣) فيوضح العلاقة بين R_p و [M].



شكل (٣) : نموذج للعلاقة بين سرعة البلمرة R_p وتركيز المونومير وهي علاقة خطية من الدرجة الأولى، حيث أن هذه الدراسة أجريت على ميثيل أكريلات بوجود بيربنزوات البيوتيل الثالثي – داي ميثيل ثايو يوريا (الباديء من نوع الأكسدة والإختزال).

ويمكن التعبير عن معدل درجة البلمرة $(\bar{D}p)$ بالمعادلة الآتية :

$$\bar{D}p = \frac{R_p}{R_t}$$

حيث :

R_t : تمثل سرعة تفاعل الإنتهاء أو مجموعة سرع تفاعلات الإنتهاء. ويطلق أحيلاناً على النسبة $\left(\frac{R_p}{R_t}\right)$ طول السلسلة الحركية (kinetic chain length) التي تمثل عدد وحدات المونومير المستهلكة للمركز الفعال الواحد، وعندما يكون الانتهاء بسبب الازدواج عندئذ يعبر عن $(\bar{D}p)$ كما يأتي :

$$\bar{D}p = \frac{k_p\,[M][M^\bullet]}{k_t[M^\bullet]^2} = \frac{k_p[M]}{k_t[M^\bullet]}$$

وبالتعويض عن قيمة $[M^\bullet]$ في العلاقة $\left(\bar{D}p = \frac{k_p[M]}{k_t[M^\bullet]}\right)$ من العلاقة $[M^\bullet] = \left(\frac{f\,k_d[I]}{k_t}\right)^{1/2}$ نحصل على :

$$\bar{D}p = \frac{k_p[M]}{k_t[M^\bullet]}$$

$$\because [M^\bullet] = \left(\frac{f\,k_d[I]}{k_t}\right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \bar{D}p = \frac{k_p[M]}{k_t\left(\frac{f\,k_d[I]}{k_t}\right)^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \bar{D}p = \frac{k_p}{(f\,k_d k_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

يكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى ضعف معدل درجة البلمرة $(\bar{D}p)$ إذا كان الانتهاء يتم بسبب تفاعلات الازدواج. أما إذا كان الإنتهاء يتم بواسطة تفاعل الاضمحلال فيكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى معل درجة البلمرة $(\bar{D}p)$.

ولكن عندما يحدث الإنتهاء بسبب جميع الأنواع المختلفة لتفاعلات الإنتهاء فعندئذ يعبر عن درجة البلمرة $(\bar{D}p)$ كما يأتي :

$$\bar{D}p = \frac{\text{سرعة تفاعل التكاثر } R_p}{\text{مجموع سرع جميع تفاعلات الإنتهاء}}$$

$$\bar{D}p = \frac{R_p}{f\,k_d[I] + k_{tr.m}[M][M^\bullet] + k_{tr.s}[S][M^\bullet] + k_{tr.I}[I][M^\bullet]}$$

يمثـــــــــــل المقـــــــــــام فـــــــــــي المعادلـــــــــــة

$$\left(\bar{D}p = \frac{R_p}{f\,k_d[I] + k_{tr.m}[M][M^\bullet] + k_{tr.s}[S][M^\bullet] + k_{tr.I}[I][M^\bullet]}\right)$$

سرع تفاعلات الانتهاء بواسطة الازدواج، أو انتقال السلسلة الى المونـوميـر، وإلـى المـذيب، وإلـى البـادئ علـى التـوالي. ولغـرض تبسـيط المعادلـة السـابقة نرمـز الـى ثابـت انتقـال السلسـلة بــ (c) Chain Transfer Constant نسبة الى سرعة التكاثر كما يلي :

$$\text{ثابـــت انتقـــال السلســـلة } (c) = \frac{k_{tr}\ \text{ثابـــت ســـرعة انتقـــال السلســـلة الناميـــة}}{k_p\ \text{ثابـــت ســـرعة تكاثر السلســـلة}}$$

وعليه يمكن التعبير عن ثابت انتقال السلسلة C الى المونـوميـر والمذيب والبادئ على الشكل التالي :

$$C_M = \frac{k_{tr}.\,M}{k_p}$$

$$C_s = \frac{k_{tr}.\,S}{k_p}$$

$$C_I = \frac{k_{tr}.I}{k_p}$$

$$\therefore \frac{1}{\bar{D}p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2[M]^2} + C_M + C_s\frac{[S]}{[M]} + C_I\frac{k_t\ R_p^2}{k_p^2\ f\,k_d[M]^3}$$

يتبـــــــــــــين مـــــــــــــن المعادلـــــــــــــــة

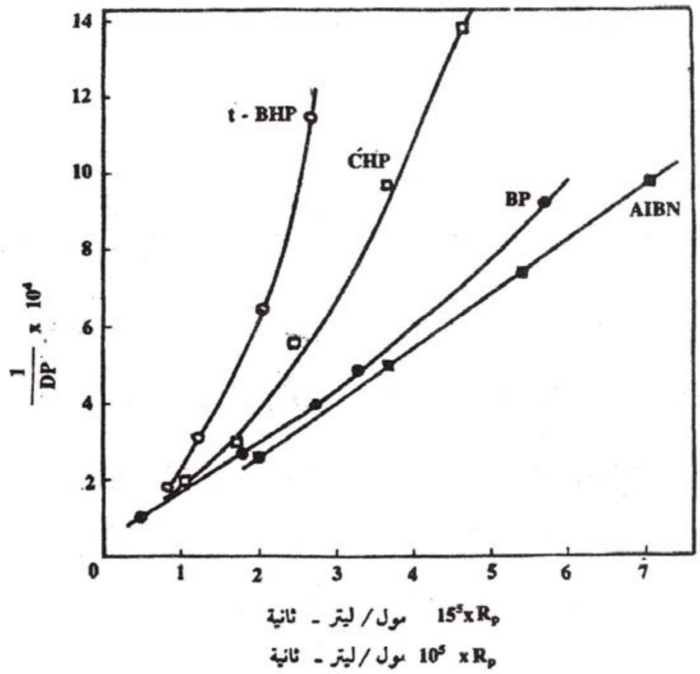
$$\left(\frac{1}{\bar{D}p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t \ R_p^2}{k_p^2 \ f k_d [M]^3} \right)$$

مـدى اعتمـاد درجة البلمرة على الأنواع المختلفة من تفاعلات الإنتهاء. وفي حالـــــــة غيـــــــاب الناقلـــــــة للسلســــــلة الناميـــــــة (chain transfer agents) يختفي الحد المحتوي على S من المعادلة، وعند التعويض عن قيمة R_p كما يلي :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{k_t \ R_p}{k_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

وتبـين المعادلــة $\left(\frac{1}{R_p} = \frac{k_t \ R_p}{k_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \right)$ المهمــة مـدى اعتماد درجة البلمرة على سرعة التكاثر R_p.

ويبين الشكل (٤) اعتمـاد درجـة بلمـرة الستيرين علـى سـرعة البلمـرة R_p عند استعمال بادئـات مختلفـة، ويعزى الشذوذ عن الخط المستقيم إلى تفاعلات انتقـال السلسلة التـي تحدث في البلمرة.



شكل : مدى اعتماد درجة بلمرة الستايرين على سرعة البلمرة R_p عند استخدام بادئات مختلفة : □ هيدروبيروكسيد الكيوميل (CHP) ● بروكسيد البنزويل (BP) ، ■ ازوايزوبيوتيرونتريل ، و ○ هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي عند درجة 60°م. يلاحظ شذوذاً كبيراً عند استعمال البادئ الأخير ، ويعزى ذلك إلى تفاعلات انتقال السلسلة إلى البادئ .

شكل (٤)

بعض البوليمرات الصناعية
المحضرة بواسطة الجذور الحرة

أولاً : البولي إيثيلين المنخفض الكثافة
Low Density Polyethylene (LDPE)

يحضــر البــولي إيثيلــين المــنخفض الكثافــة بواســطة البلمــرة المتضـمنة علـى الجـذور الحـرة. ويكـون هـذا البـوليمر متفرعـاً (branched)، ولهذا السبب تكون كثافته منخفضة نسبياً، ويعود سبب التفرع إلى انتقال السلسلة النامية إلى جزيئات البوليمر.

صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة
Manufacture of (LDPE)

إن أهـم المشــاكل التــي تواجـه صـناعة البـولي إيثيلـين مـنخفض الكثافـة تتعلـق بالضـغوط العاليـة المسـتخدمة فـي عمليـة البلمـرة وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة ومشاكل التبريد والسيطرة علـى درجـة حـرارة البلمـرة. تجـري بلمـرة الإيثيلين تحت ضـغط يتراوح بين (1000 – 3000 atm) وعند درجات حـرارة عاليـة قـد تصـل الـى (250 °C). وتبلـغ حـرارة بلمـرة الإيثيلـين (heat of polymerization) حـوالي (800 cal/g) مقارنـة بحرارة بلمرة الستيرين التي هي (164 cal/g).

وإذا لم تتم السيطرة على درجة الحرارة فإن درجة حرارة المفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل درجة تفكك الإيثيلين ويتحلل الى الكربون والميثان أو الى الكربون والهيدروجين، وتفاعل التفكك هذا شديد الانبعاث للحرارة (exothermic) فقد تبلغ حرارة تفاعل التفكك إلى حوالي (34000 cal/mol)، أضف إلى ذلك سرعة التفاعل الكبيرة مما يستوجب الانتباه واتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل.

تقنيات بلمرة الإيثيلين

تستخدم لبلمرة الإيثيلين نوعان من التقنيات :

- **الأولى** تتضمن استخدام مفاعلات الضغط (أوتوكليف autoclave) وتحتاج إلى معدات للتحريك والتبريد. وتستخدم هذه التقنية لتحضير البوليمر على نظام الدفعات (batch system)
- **والثانية** تستعمل المفاعلات الأنبوبية (tubular reactors). وفيها تحاط أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولا يحتاج إلى معدات تحريك. وتصلح هذه التقنية للتحضير على النظام المستمر (continuous system).

وتستخدم في بلمرة الإيثيلين أنواع مختلفة من البادئات (initiators) أهمها : الأكسجين النقي، والبيروكسيدات مثل :

بيروكسيد البنزويل، والهيدروبيروكسيدات ومركبات الآزو. ويتم ضغط المونومير الحاوي على قليل من الأكسجين إلى المفاعل المسخن إلى درجة حرارة (190 ºC) وتحت ضغط يبلغ (1500 atm). يحافظ على درجة حرارة التفاعل بواسطة ملفات التبريد إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالي (% 15 – 10). ثم يمرر المزيج الخارج من المفاعل إلى وحدة الفصل ليفصل الإيثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل. وأخيراً يبرد منصهر البولي إيثيلين إلى دون درجة انصهاره البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات.

خصائص البولي إيثيلين الفيزيائية

- تتراوح كثافته بين ($0.91 – 0.94\ g/cm^3$).
- تبلغ نسبة البلورة (crystallinity) فيه حوالي (% 60 – 50).
- لا يذوب في معظم المذيبات عند درجات العادية.
- تبلغ درجة انصهاره حوالي (120 – 130 ºC).
- للبولي إيثيلين مقاومة جيدة تجاه المواد الكيميائية كالأحماض والقواعد
- له مقاومة خفيفة تجاه الظروف الجوية كالأكسجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون وذلك بسبب وجود ذرة الهيدروجين على ذرة الكربون الثالثية (tertiary carbon atom) عند

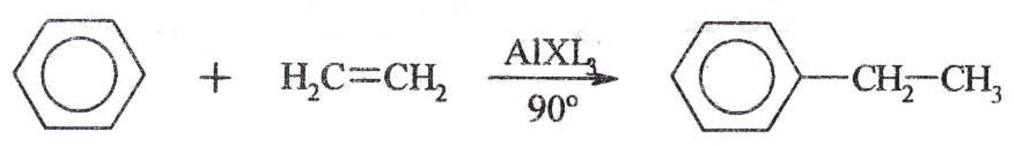
موقع التفرع على السلسلة البوليمرية لذلك تضاف إلى البولي إيثيلين عادة مواد مثبتة (stabilizers) ومضادات للأكسدة (antioxidants). ولعل أهم المثبتات المستخدمة بكثرة مع البولي إيثيلين هو الكربون الأسود.

ثانياً : البولي ستيرين (Polystyrene) وبعض مشتقاته المهمة

يعتبر البولي ستيرين من البوليمرات الزجاجية (glass polymers) المهمة صناعياً. وهو من البلاستيكات المطاوعة للحرارة (thermoplastics). وتبلغ درجة انتقاله الزجاجي حوالي (80 °C)، وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية والقواعد، ويذوب في العديد من المذيبات، وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة الحاجيات المنزلية وفي صناعة البلاستيك المسامي (rigid foam) الصلب.

تحضير البولي ستيرين

ويحضر البولي ستيرين من الستيرين وهذا يحضر من البنزين والإيثيلين وذلك بإمرار الإيثيلين في البنزين تحت ضغط وبوجود كلوريد الألومينيوم كعامل مساعد :



ثـم تجـرى لإيثيـل البنـزين النـاتج عمليـة إزالـة الهيـدروجين (dehydrogenation) وذلك بـإمراره علـى عامل مسـاعد مثل أكسيد الحديد أو أكسيد المغنسيوم فـي درجـة حرارة (600 ºC) حيـث يتكـون السـتيرين وهـذا ينقـى تنقيـة جيـدة قبـل بلمرتـه. ويحضر البولي ستيرين تحت ظروف بلمرة مختلفة وذلك حسب الإستخدامات النهائية له.

الطرق الصناعية لتحضير البولي ستيرين

ومن الطرق الصناعية لتحضير البولي ستيرين ما يأتي :

١) البلمرة في المستحلبات

٢) البلمرة في العوالق

٣) البلمرة في المحاليل

٤) بلمرة الكتلة.

وتسـتخدم لإنجازهـا بادئـات مناسـبة مثـل بيروكسـيد البنزويـل. وبلمـرة الكتلـة مـن أكثـر هـذه الطـرق اسـتخداماً علـى النطـاق الصناعي وذلك بالرغم من مشاكل التبريد التي ترافق هذه التقنية.

ثالثاً : كوبوليمرات الستيرين
Styrene Copolymers

يبلمر الستيرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة، وأهم المونوميرات التي يبلمر معها الستيرين ولها أهمية صناعية هو البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الستيرين بيوتادايين (SBR) (styrene butadiene rubber) وتكون نسبة الستيرين فيه بحدود (25 %) من وزنه. ويحضر (SBR) عادة بالبلمرة في الوسط المستحلب.

رابعاً : مطاط النيتريل
Nitrile Rubber

يطلق اسم مطام النيتريل على كوبوليمر الستيرين مع البيوتادايين والأكريلونتريل والمعروف تجارياً باسم مطاط (styrene butadiene acry) (ABS) ولهذا المطاط خصائص متميزة **كمقاومته لفعل الزيوت والدهون،**

- **لذلك يستعمل بكثرة لصناعة أنابيب نقل الجازولين وفي صناعة مستودعات الوقود.**
- ويستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من السطوح كالورق والجلد

- وله بعض الاستخدامات الطلائية.

تبلغ نسبة الأكريلونتريل في هذا المطاط حوالي (18 %) بالنسبة للمطاط ذات المقاومة المقبولة للدهون، و (40 %) بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة لدهون. يحضر هذا المطاط بواسطة البلمرة المستحلبة (emulsion polymerization) وبطريقة مماثلة لبلمرة (SBR).

خامساً : بولي كلوريد الفينيل
Poly(Vinyl Chloride (PVC)

إن البلمرة بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرة كلوريد الفينيل (vinyl chloride) ومعظم انتاج البولي كلوريد الفينيل يحضر بالبلمرة في العوالق (suspension polymerization) أو تجرى البلمرة عند حوالي (50 °C) وتحت ضغط (9 atm)، ويستخدم الضغط هنا لكي يبقي كلوريد الفينيل في الحالة السائلة ودرجة غليان المونومر هي (14 °C -). وتصل نسبة التحويل الى (88 %). وبعد البلمرة تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف PVC.

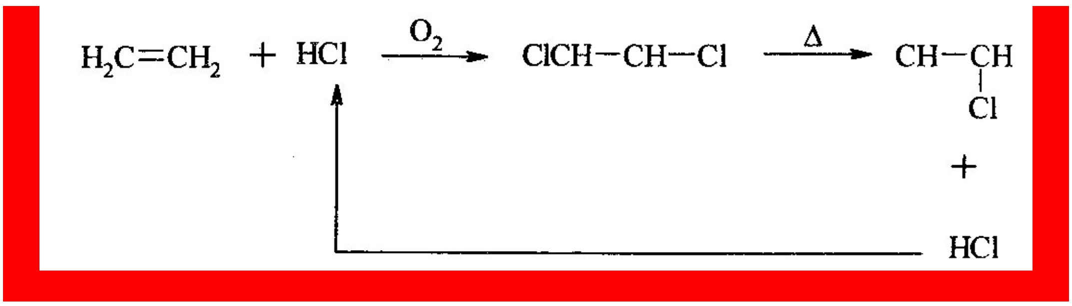
تحضير مونومر كلوريد الفينيل

إن كلوريد الفينيل Vinyl Chloride هو المونومر المستخدم في تحضير الـ PVC ويحضر من الإيثيلين بخطوتين (two stage process)،

- الخطوة **الأولى** تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة لتكوين :

١، ٢ – داي كلورو إيثان
1, 2 – dichloroethane

- **الخطوة الثانية** : يسخن المركب الناتج بمعزل عن الهواء لتكوين كلوريد الفينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذي يعاد استعماله في المرحلة الأولى من العملية كما يلي :



استخدامات بولي كلوريد الفينيل (PVC)

- يستهلك حوالي ثلث البولي كلوريد الفينيل المنتج لصناعة الورق والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة للبيوت الزجاجية. يضاف الى البوليمر المستخدم في هذه الأغراض نسبة من فثالات الداي أوكتيل تتراوح بين (% 30 – 20) كمادة ملدنة (plasticizer)
- يستخدم الـ (PVC) الملدن في إنتاج الجلد الصناعي المستخدم مثلاً في صناعة الحاجيات التي تصنع بطريقة القذف (extrusion)، منها الأغلفة العازلة للأسلاك الكهربية وهذه تحتوي على ما يقارب الـ % 30 من فوسفات التراي بيوتيل و (% 5) من المثبتات وبعض المواد الحشو (fillers) والمواد الملدنة. **وجدير بالذكر أن هذا النوع من الـ (PVC) يكون مقاوماً للحرائق** بفضل المركب الفوسفوري المقاوم للاشتعال. كما أن كميات كبيرة من الـ (PVC) تستخدم لصناعة الأنابيب البلاستيكية وتصنع جميعها بطريقة القذف.
- يشمل الثلث الأخير من استخدامات PVC للأغراض الطلائية Coating وبعض الإستخدامات البلاستيكية الأخرى كصناعة بعض الحاجيات المنزلية.

جدول (٢) خصائص بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة بالجذور الحرة

الخصائص	**بولي كلوريد الفينيل**		**بولي إيثيلين منخفض الكثافة**	**بولي ستيرين**	**ABS**	**SBR**
	غير ملدن Nonplasticized	ملدن Plasticized				
درجة الإنتقال الزجاجي (T_g)	87	*	- 120	100	*	*
درجة الإنصهار البلورية (T_m)	212	*	12 - 130	240	*	*
قوة الشد tensile strength kg/m^2	$(35 – 63) \times 10^5$	$(10 – 25) \times 10^5$	$(42 – 161) \times 10^4$	$(35 – 84) \times 10^5$	$(245 – 434) \times 10^4$	$(42 – 210) \times 10^4$
الإستطالة (%) elongation	2 - 40	200 – 450	90 – 800	1.0 – 2.5	5 – 60	300 – 1000
الكثافة g/cm^3	1.35 – 1.45	1.16 – 1.35	0.91 – 0.94	1.04 – 1.09	1.02 – 1.04	0.93 – 1.10
معامل الإنكسار $^{11}D^{25}$	1.52 – 1.55	-	1.51	1.59 – 1.60	-	1.52 – 1.55
ثابت العزل الكهربي dielectric constant D	3 – 3.3	4 – 8	2.25 – 2.3	2.4 – 2.65	2.4 – 4.5	3.4 – 2.5
تأثير الضوء	يتأثر	يتأثر	يتأثر	اصفرار	اصفرار	قليل
تأثير الحوامض القوية والقواعد القوية	مقاوم	مقاوم	مقاوم جداً	يهاجم من قبل الأحماض	يهاجم من قبل الأحماض	يتأثر بالأحماض والقواعد
تأثير المذيبات العضوية	ذائب	ذائب	مقاوم	ذائب	يذوب في بعضها	يذوب في بعضها

*** تعتمد قيمتها على نسب مكونات البوليمر**

الفصل الثامن

البلمرة الأيونية

Ionic Chain Growth Polymerization

الفصل الثامن

البلمرة الأيونية

Ionic Chain Growth Polymerization

مقدمة

تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة (active centers) موجبة (كاتيونية) (cationic) أو سالبة (أنيونية) (anionic). وتسمى هذه الأيونات في الكيمياء العضوية **بأيونات الكربونيوم** (carbonium ions) **وأيونات الكربونيون** (carbonion) على التوالي.

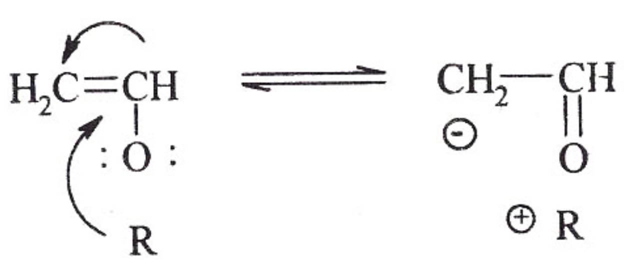
وتشتمل مرحلة البدء في البلمرة الأيونية انتقال أيون أو مزدوج إلكتروني من أو إلى المونومر مكونة بذلك مزدوج أيوني (ion pair) :

- أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الأيون النامي (growing ion)
- ويسمى الآخر بالأيون المرافق (ion counter) الذي يبقى عادة بالقرب من الأيون النامي. وللأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية.

أما مرحلة التكاثر فتتضمن توغل المونومر (insertion) بين المزدوج الأيوني وإضافته إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً. **وتمتاز مرحلة التكاثر في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة** وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن، **أما مرحلة الانتهاء** هنا فلا تحدث إطلاقاً بطريقة ازدواج الأيونات (coupling) كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.

أولاً : **البلمرة الكاتيونية** Cationic Polymerization

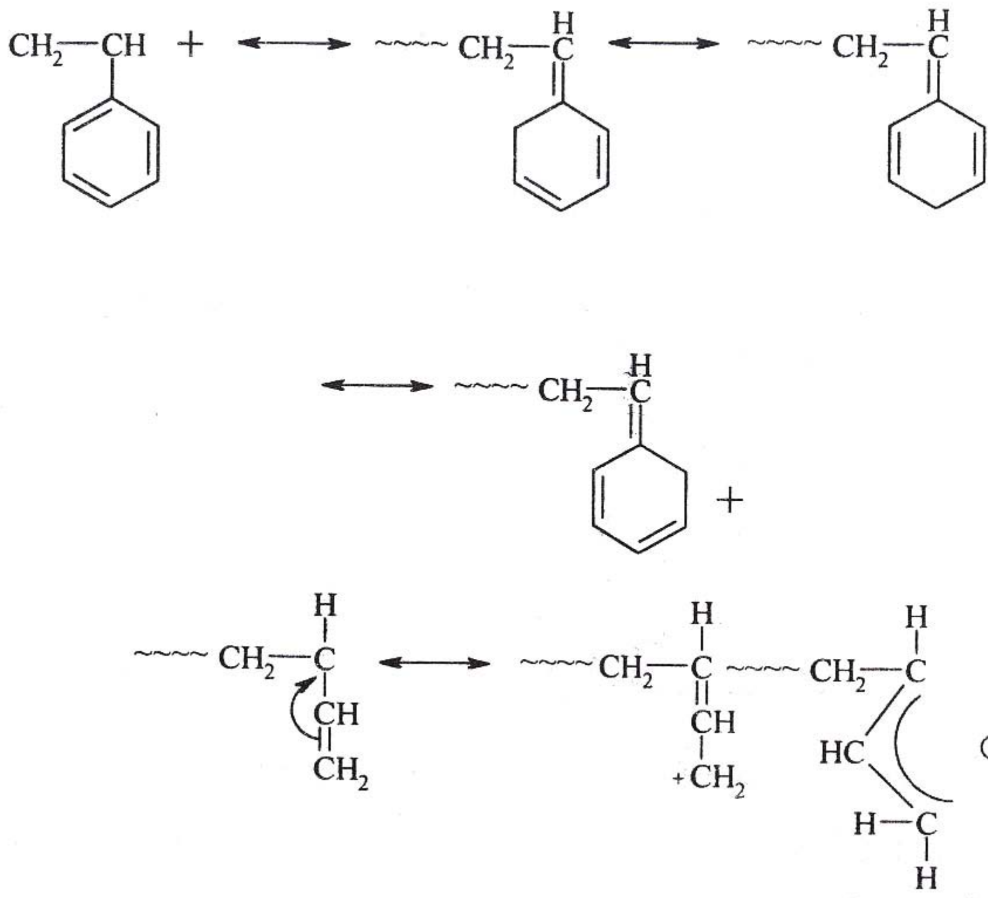
يجب أن تكون المونومرات المستعملة في البلمرة الكاتيونية لها **قابلية على تكوين أيون الكربونيوم الثابت**، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للإلكترونات في موقع ملائم من الجزيئة بحيث تقلل من شحنة الأيون الموجب. ويأتي ثبات الأيون الموجب عن طريق الحث، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما يلي :



إضافة بروتون كبادئ :



ويلاحظ أن ثبات أيون الكربونيوم هنا ناتج عن **انتشار الشحنة الموجبة** (delocalization) على الجزيئة وهذا يؤدي إلى زيادة استقرار الكاتيون، ففي حالة غياب المجاميع المعوضة في المونومر كالإيثيلين مثلاً فإن الشحنة الموجبة تبقى مركزة على ذرة كربون واحدة، ولكن وجود مجموعة الكوكسي (alkoxy (-OR)) ستؤدي إلى استقرار أيون الكربونيوم بانتشار الشحنة الموجبة على ذرتي الكربون والأكسجين. ويستقر أيون الكروبونيوم كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين في حالة وجود مجاميع معوضة أخرى مثل الفينيل (C_6H_5-) والفينيل (CH_2-CH-) ومجموعة الألكيل (R-) كما يلي :



البادئات المستخدمة في البلمرة الكاتيونية

تستخدم لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية أنواع مختلفة من البادئات (initiators) القادرة على بلمرة المونومرات المحتوية على مجاميع معوضة واهبة للإلكترونات وهي كما يلي :

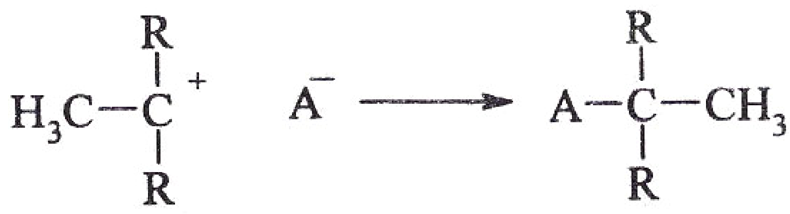
١) الأحماض البروتونية Protonic Acids

تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزيئة الأولفين ويجب أن يكون الحامض المستخدم قوياً كالأحماض المعدنية مثلاً. ويجب أن يكون الأيون السالب المرافق للبروتون في جزيئة الحامض نيوكلوفيل ضعيف (weak nucleophile)، وسيؤدي الأيون السالب المرافق إلى إنهاء تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي برابطة تساهمية قوية كما يلي :



Ion pair مزدوج أيوني

فـإذا كـان الأيـون السـالب (A^-) باحـث قـوي عـن النـواة فيحصـل التفاعل التالي :



ولذا فيستبعد استخدام الأحماض الهالوجينية لهذا الغرض، وذلك لميل الهاليد السالب الذي يعتبر قوياً في البحث عن النواة. ومن الأحمـاض المسـتخدمة لهـذا الغـرض حـامض فـوق كلوريـك (perchloric acid) وحـامض الكبريتيـك (sulphuric acid) وحـامض الفوسـفوريك (phosphoric acid) **إلا أن الـوزن الجزيئـي النـاتج باستخدام هذه البادئـات يكون منخفضاً نسبياً** ومفيدة فـي بعـض التطبيقـات الصـناعية المحـدودة كمضـافات للجازولين وفي وقود الديزل وكمواد طلائية وأصماغ.

٢) أحماض لويس Lewis Acids

تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية واهم هذه البادئات هي :

١) كلوريد الألومينيوم اللامائي ($AlCl_3$)

٢) ثالث فلوريد البورون BF_3

٣) كلوريد القصدير $SnCl_4$

٤) كلوريد الخارصين $ZnCl_2$

٥) بروميد التيليريوم $TiBr_4$

إن هذه البادئات **فعالة لبلمرة العديد من المونومرات في درجات حرارة منخفضة**، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية ومن البوليمرات الصناعية المهمة التي تحضر بهذه البادئات **المطاط البيوتيلي** (butyl rubber) **والبولي أيزوبرين** (polyisoprene).

٣) العوامل المساعدة الأخرى

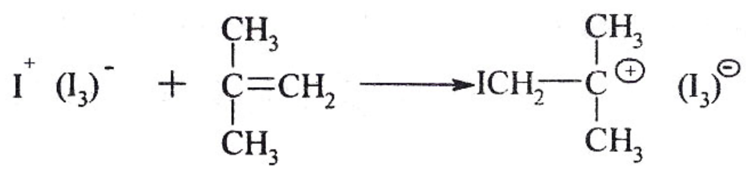
وجد أن أيون الكروبونيوم (carbonium ion) الناتج من تفاعل بعض هاليدات الألكيل مع العوامل المساعدة المستخدمة في تفاعل فريدل كرافت قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :

$$RCl + SnCl_4 \longrightarrow R^+ (SnCl_5)^-$$

وقد أثبتت التجارب فعالية العديد من العوامل المساعدة الأخرى مثل اليود (I_2) وأيون النحاسيك (Cu^{2+}) وأيون الأوكسونيوم (oxonium ion) وبعض الإشعاعات ذات الطاقة العالية

(high energy radiation). إن جزيئات اليود تبديء تفاعل البلمرة الكاتيونية كما يلي :

$$I_2 + I_2 \longrightarrow I^+ (I_3)^-$$



حركية البلمرة الكاتيونية

لنفرض أن الرمز C للعامل المساعد والرمز (RH) للعامل المشترك للعامل المساعد. أما المونومر فنرمز له بالرمز (M).
وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن المراحل الثلاث للبلمرة على النحو التالي :

$$C + RH \overset{k}{\rightleftarrows} H^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة البدء :

$$H^{+}(CR)^{-} \overset{k_i}{\rightleftarrows} HM^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة التكاثر :

$$HM^{+}(CR)^{-} + nM \overset{k_P}{\rightleftarrows} HM_n\text{-}M^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة الإنتهاء :

$$HM_n\text{-}M^{+}(CR)^{-} \overset{k_t}{\rightleftarrows} M_{n+1} + H^{+}(CR)^{-}$$

يعبر عن سرع التفاعلات للمراحل الثلاث بنفس الطريقة التي ذكرت بالنسبة للبلمرة بواسطة الجذور الحرة وهي كما يلي :

$$R_i = k[M]\left[H^{+}(CR)^{-}\right]$$

وبالتعبير عن قيمة $\left[H^{+}(CR)^{-}\right]$ نجد أن :

$$R_i = k\,k_i[C][RH][M]$$

حيث أن :

k : يمثل ثابت الإتزان

$\left[HM^{+}(CR)^{-}\right]$: التركيـز الكلـي لجميـع المزدوجـات الأيونيـة (ion pair) التي تسلك كمراكز فعالة.

وعنـد الاسـتقرار (steady state) تصـبح سـرعة تفاعـل البـدء والانتهـاء متساويتان، أي أن تركيـز الفعالـة الناميـة يبقـى ثابتـاً أي أنـه :

$$R_i = R_t$$

$$k_t\left[HM^{+}(CR)^{-}\right] = k\,k_i[C][RH][M]$$

$$\left[HM^{+}(CR)^{-}\right] = \frac{k\,k_i}{k_t}[C][RH][M]$$

وبالتعويض عن قيمة $\left[HM^{+}(CR)^{-}\right]$ تحصل على :

$$R_p = \frac{k\,k_i k_p}{k_t}[C][RH][M]^2$$

أما درجة البلمرة $(\bar{D}p)$ فيمكن التعبير عنها كما يأتي :

$$\bar{D}p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p}{k_t}[M]$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة $\left(R_p = \frac{k\,k_i k_p}{k_t}[C][RH][M]^2\right)$ تعتمد على مربع تركيز المونومر $[M]^2$ وعلى تركيز المونومر وعلى تركيز العامل المساعد $[C]$ والعامل المشارك للعامل المساعد $[RH]$.

أما درجة البلمرة $\left(\bar{D}p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p}{k_t}[M]\right)$ فتعتمد على تركيز المونومر $[M]$ ولا تعتمد على تركيز العامل المساعد $[C]$.

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتيونية

إن أهم البوليمرات التي تحضر بواسطة البلمرة الكاتيونية على النطاق الصناعي هي :

- البولي آيزوبرين (polyisoprene)، المعروف باسم مطاط الأيزوبرين
- البولي آيزوبيوتين المعروف تجارياً باسم المطاط البيوتيلي (butyl rubber).

تتم بلمرة الآيزوبيوتين (isobutene) بوجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم في تفاعل فريدل كرافت مثل كلوريد الألومينيوم $AlCl_3$. ويعتمد الوزن الجزيئي الناتج للبوليمر في البلمرة الكاتيونية **على درجة حرارة البوليمر** :

- ففي درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى المونومر بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر له وزن جزيئي منخفض نسبياً. فعند إجراء بلمرة الآيزوبيوتين باستخدام كلوريد الألومينيوم أو ثالث كلوريد البورون كعوامل مساعدة عند درجة حرارة تتراوح بين (0 – 50 ºC) يكون الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بحدود (3000) ويكون مادة زيتية لزجة تضاف الى زيوت التشحيم أو الى وقود الديزل.
- وعند إجراء البلمرة في درجات حرارية منخفضة حوالي (- 100 ºC) فإن معدل سرعة تفاعلات انتقال السلسلة تكون أبطأ من تفاعلات مرحلة التكاثر ولذلك فيتكون بوليمر ذو وزن جزيئي عال جداً يصل إلى مئات الآلاف.

ثانياً : البلمرة الأنيونية

Anionic Polymerization

عندما تكون المراكز الفعالة أنيونات تسمى البلمرة عندئذ بالبلمرة الأنيونية. وهي تشترك مع البلمرة الكاتيونية في العديد من الخواص .

الخواص المشتركة بين البلمرة الأنيونية والبلمرة الكاتيونية

١) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيوني (ion pair) في معظم الحالات واعتماد سرعة البلمرة اعتماداً كبيراً على مدى تقارب جزيئي المزدوج الأيوني من بعضها.

٢) ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة فالبلمرة الأنيونية تجري في المحاليل أو في المونومر ذاته (بلمرة الكتلة) كما في البلمرة الكاتيونية.

٣) سرعة التفاعل العالية جداً.

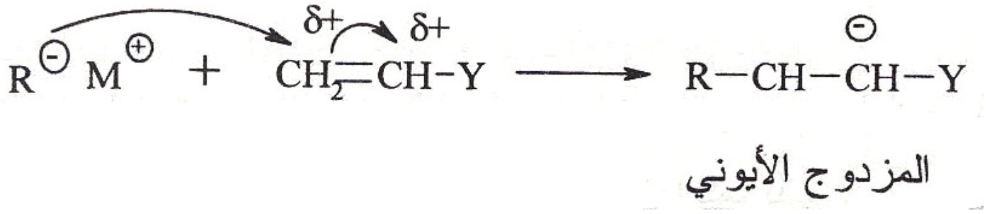
المونومرات المناسبة للبلمرة الأنيونية

يجب أن تكون مونومرات الفينيل القابلة للبلمرة الأنيونية تحوي على مجاميع معوضة وساحبة للإلكترونات في المواقع المناسبة من الجزيء، بحيث أنها تقلل من الكثافة الإلكترونية للشحنة

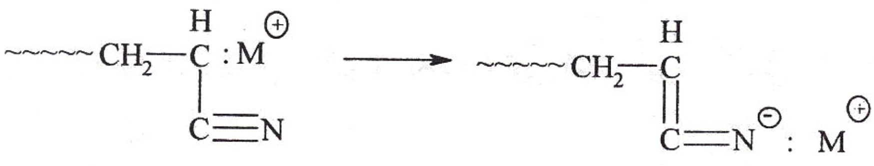
السالبة المتكونة على الكربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث (induction) وعن طريق الرنين، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم في تسهيل هجوم **الكاشف النيوكليوفيلي أي الباحث عن النواة** وتكوين المزدوج الأيوني وذلك بسبب الاستقطاب الذي يحدث في جزيئة الفينيل. ومن المجاميع الساحبة للإلكترونات هي :

- مجموعة النيتريل (CN)
- مجموعة الكربونيل $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$ الموجودة في جزيئات الألدهيدات أو الكيتونات أو الأسترات أو الأحماض الكربوكسيلية أو الأميدات.

ويمكن أن تكون الجزيئة المعوضة كما يلي :



فلو فرضنا أن المونومر هو أكريلونتريل ($CN-CH_2=CH$) فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يلي :



البادئات المستخدمة في البلمرة الأنيونية
Anionic Initiators

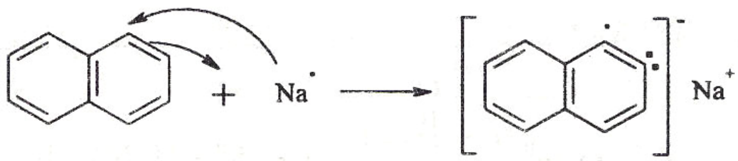
أولاً : الفلزات القلوية Alkali Metals

تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية كالصوديوم (Na) مثلاً.

تبدأ البلمرة الأنيونية بانتقال الإلكترون من الفلز القلوي إلى المونومر وبوجود بعض المركبات الآروماتية المتعددة الحلقات كالنفثالين أو الأنثراسين أو الباي فينيل (biphenyl) وغيرها، حيث ينتقل الإلكترون في البداية من الفلز القلوي إلى المركب الآروماتي مكوناً الأنيون والجذر الحر في نفس الجزيئة (aromatic free radical anion)، مثل :

- نفثالين الصوديوم (sodium naphthalene) (تفاعل ١)
- باي فينيل الصوديوم (sodium biphenyl) (تفاعل ٢).

١)



نفثالين الصوديوم

٢)



باى فينيل الصوديوم

وكثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كبادئات ولكن بعد إذابتها في الأمونيا المسال، فالبوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :

$$K + NH_3 \longrightarrow \underbrace{KNH_2}_{\text{أميد البوتاسيوم}} + H^+$$

وأيون الأميد (NH_2^-) المذاب في الأمونيا يضاف الى المونومر كما يلي :

$$NH_2^- + C_6H_5-CH=CH_2 \longrightarrow C_6H_5-\overset{\ominus}{CH}=\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}$$

إن لأيون المتكون (الكربانيون) يقوم بالتكاثر وذلك بإضافة مونومرات أخرى بنفس الطريقة.

ثانياً : **الكيلات الفلزات** Metal Alkyls

يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الأنيونية، وأكثر هذه المركبات استعمالاً هي **الألكيلات الفلزية** مثل بيوتيل الليثيوم (butyl lithium) **وتراي فينيل ميثيل الصوديوم** (triphenylmethyl sodium).

ثالثاً : **أميدات الفلزات** Metals Amides

إن أميدات الفلزات من أكثر العوامل المساعدة استعمالاً للبلمرة الأنيونية ومن أهم الأميدات المستعملة هي أميد الصوديوم (sodium amide) وأميد البوتاسيوم في الأمونيا المسال (liquid ammonia).

حركية البلمرة الأنيونية

Kinetic of Anionic Polymerization

تستخدم في الصناعات أميدات الفلزات كعوامل بادئة في البلمرة الأنيونية وذلك لكونها **البلمرة الأيونية الوحيدة التي يكون المركز الفعال فيها أيوناً طليقاً (free ion) وليس مزدوجاً أيونياً** وذلك بسبب القطبية العالية للأمونيا المسال. ولذا فإن سائل الأمونيا يستطيع عزل الأيونين المزدوجين بعضهما عن البعض الآخر وترك الأيون السالب (الأنيون) حراً للتفاعل مع المونومر.

وبملاحظة الصورة العامة لتفاعلات المراحل الثالثة فيمكن التعبير عن سرعة التفاعلات لهذه المراحل كما يلي :

سرعة تفاعل البدء :

$$R_i = k_i\left[H_2N:^-\right][M]$$

وبالتعويض عن قيمة ($\left[H_2N:^-\right]$) نحصل على :

$$R_i = k_i k\frac{[KNH_2][M]}{\left[K^+\right]}$$

سرعة تفاعل مرحلة التكاثر :

$$R_p = k_p\left[M^-\right]\left[M\right]$$

سرعة تفاعل الإنتهاء :

$$R_t = k_{tr.\,S}\left[M^-\right]\left[NH_3\right]$$

وعند وصول التفاعل حالة الاتزان أو الاستقرار (steady state) تكون :

$$\because R_i = k_i k\frac{[KNH_2][M]}{\left[K^+\right]}$$

$$\because R_t = k_{tr.\,S}\left[M^-\right]\left[NH_3\right]$$

$$\because R_i = R_t \qquad \text{at steady state}$$

$$k_i k\frac{[KNH_2][M]}{\left[K^+\right]} = k_{tr.\,S}\left[M^-\right]\left[NH_3\right]$$

$$\left[M^-\right] = \frac{\dfrac{k_i k\left[KNH_2\right]\left[M\right]}{\left[K^+\right]}}{k_{tr.\,S}\left[NH_3\right]}$$

$$\Rightarrow \left[M^-\right] = \frac{k_i\ k\left[KNH_2\right]\left[M\right]}{k_{tr.\,S}\left[NH_3\right]\left[K^+\right]}$$

وبـالتعويض عـن قيمـة $\left[M^-\right]$ مـن المعادلـة $\left(R_p = k_p\left[M^-\right][M]\right)$ نحصل على :

$$\because R_p = k_p\left[M^-\right][M]$$

$$\Rightarrow \left[M^-\right] = \frac{R_p}{k_p[M]}$$

$$\because \left[M^-\right] = \frac{k_i\ k[KNH_2][M]}{k_{tr.\,S}[NH_3]\left[K^+\right]}$$

$$\frac{R_p}{k_p[M]} = \frac{k_i\ k[KNH_2][M]}{k_{tr.\,S}[NH_3]\left[K^+\right]}$$

$$R_p = \frac{k_i k\ k_p[KNH_2][M]^2}{k_{tr.\,S}[NH_3]\left[K^+\right]}$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{k_i\ k[KNH_2][M]}{k_{tr.\,S}[NH_3]\left[K^+\right]}$$

أما درجة البلمرة فيمكن التعبير عنها كما يلي :

$$\because R_p = k_p\left[M^-\right][M]$$

$$\because R_t = k_{tr.\,S}\left[M^-\right][NH_3]$$

$$\bar{D}p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p\left[\cancel{M}^-\right][M]}{k_{tr.\,S}\left[\cancel{M}^-\right][NH_3]}$$

$$\Rightarrow \bar{D}p = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{k_{tr.s}[NH_3]}$$

$$\Rightarrow \bar{D}p = \frac{[M]}{Cs\,[NH_3]}$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومر وتركيز العامل البادئ وتتناسب عكسياً مع تركيز المذيب $\left(\frac{1}{[NH_3]}\right)$.

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأنيونية

تستخدم هذه الطريقة في تحضير العديد من البوليمرات المهمة صناعياً منها

- البولي (بيوتادايين)
- والبولي أيزوبرين (polyisoprene)
- ومركبات كربونيل خاصة
- وكذلك راتنج الأسيتال (acetal resin) والذي لاقى رواجاً تجارياً كبيراً تحت أسماء كثيرة مثل الدلرين (dilrine) والسيلكون (celcon). ولهذا الراتنج صفات ميكانيكية ممتازة ولذا أخذ يحل محل العديد من المعادن في الكثير من الإستخدامات الهندسية ولذا تعرف باسم البلاستيكات الهندسية (engineering plastics).

وتنتج راتنجات الأسيتال من بلمرة الفورمالدهيد (formaldehyde) أو الثلاثي أوكسان (trioxane) وهو مركب حلقي متكون من ارتباطات ثلاثة جزيئات من

الفورمالدهيد. ويمكن بلمرة الفورمالدهيد بواسطة أحد العوامل الباحثة عن النواة أي نيوكليوفيلية (nucleophilic) مثل ألكيلات الفلزات والكوكسيداتها والأمينات الأليفاتية الثالثية (tertiary aliphatic amines) والفوسفينات (phosphines) والأرسينات (arsines) وغيرها.

العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية
Factors Affecting Anionic Polymerization

بسبب طبيعة البلمرة الأيونية يلاحظ وجود بعض العوامل التي لها التأثير الكبير على سرعة البلمرة (R_p) وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر :

أ) تأثير درجة الحرارة The Effect of Temperature

تجرى البلمرة الأيونية سواء أنيونية أو كاتيونية بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة جداً تحت الصفر المئوي. ومما يسهل البلمرة في درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط (activation energy) لمثل هذه التفاعلات الأيونية منخفضة، وفي بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة.

- وأيضاً فإن **ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الإنتهاء أي أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر وبالتالي**

يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض. ولقد ثبت أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى المونومر أو إلى المذيب وبالتالي تقلل الوزن الجزيئي للبوليمر.

- وجد أن لدرجة الحرارة تأثير كبير على **التنظيم الفراغي للبوليمر** الناتج، فكلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البوليمر أكثر انتظاماً فراغياً (stereo regularity).

ب) تأثير المذيب The Effect of Solvent

إن لقطبية المذيب المستخدم في البلمرة الأيونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج، **ويعود سبب ذلك الى طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الأيونية**، لأن المراكز الفعالة في أغلب الأحيان تكون مزدوجات أيونية (ion pair)، **وهذه المزدوجات الأيونية لا تكون فعالة في البلمرة الأيونية ما لم ينفصلا عن بعضهما.** ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب.

ج) تأثير الأيون المرافق the Effect of Counter Ion

للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية :

- **فكلما ازدادت قوة ارتباطه مع الأيون النامي كلما قلت سرعة التكاثر**، فعند البلمرة الكاتيونية مثلاً للستيرين باستخدام اليود كباديء تارة وحامض البيركلوريك تارة أخرى وذلك باستعمال المذيب ١، ٢- داي كلورو إيثان (1,2 – dichloroethane) عند (25 °C) في الحالتين، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة هي 0.003 و 17 على التوالي.

تفسير هذه النتائج :

يفسر ذلك على أساس **أن الأيون المرافق في الحالة الأولى** هو I_3 الذي يكون مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً بالكاتيون النامي، وهذا يعرقل توغل جزيئات الستيرين ووصولها الى المركز النامي لغرض تفاعلها معه. ومن العوامل الأخرى التي يسببها الأيون المرافق تركيز الشحنة الكهربية عليه وغيرها من العوامل.

- ومن جهة أخرى يلاحظ السرعة العالية للبلمرة عند وجود أيون طلي. ويبين الجدول (١) تأثير حجم الأيون المرافق في

البلمـرة الأنيونيـة للسـتيرين عنـد (25 °C) فـي الفيـوران المهدرج (THF) المعروف بتتراهايدرو فيوران.

يبـدو أن ثابـت سـرعة البلمـرة k_p يـزداد بازديـاد ثابـت تفكـك المـزدوج الأيـوني (dissociation constant) فـإن تـذاوب (solvation) أيون الليثيوم (Li) أسهل بكثير من تذاوب أيون السيزيوم (Cs) بسبب صغر حجم الليثيوم فيلاحظ أن سرعة البلمرة تـزداد من السيزيوم إلـى الليثيوم عندما تكون كاتيونـات مرافقة. وبتعبير آخر تكون سرعة البلمرة في حالـة الليثيوم أكبر ما يمكن بينما في حالة السيزيوم أقل ما يمكن.

جدول (١) : تأثير حجم الأيون المرافق في البلمرة الأنيونية للستيرين عند 25 °C في الفيوران المهدرج (THF) المعروف بتتراهايدرو فيوران.

الأيون المرافق Counterion	ثابت تفكك المزدوج الأيوني $k \times 10^7$	ثابت سرعة البلمرة للمزدوج الأيوني (k_p)
Li^+	2.2	160
Na^+	1.5	80
K^+	0.8	60 – 80
Rb^+	0.1	50 – 80
Cs^+	0.02	22

الفصل التاسع

البلمرة الحلقية

Ring Opening Polymerization

الفصل التاسع

البلمرة الحلقية

Ring Opening Polymerization

مقدمة :

يتم تحضير الكثير من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية وهذه البوليمرات أحياناً ضمن بوليمرات الإضافة لعدد من الأسباب منها : **عدم تكوين نواتج عرضية لتفاعل البلمرة ولكونها تتبع ميكانيكيات بلمرة الإضافة**. وقد تصنف هذه البوليمرات ضمن البوليمرات التكثيفية لوجود مجاميع رابطة (interlinkage group) بين الوحدات التركيبية. ولقد وجد أن قابلية بلمرة هذه المونومرات تحددها ثلاثة عوامل أساسية.

العوامل المحددة لبلمرة مونومرات البلمرة الحلقية

١) مدى فعالية المجاميع الدالة في الحلقة :

إن فاعلية المجاميع الدالة في المركبات الحلقية لا تختلف كثيراً عن فعاليتها في المركبات العضوية غير الحلقية المناظرة لها إلا أن الشكل الحلقي للجزيئة يؤدي الى بعض الفروق.

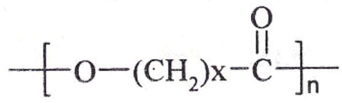
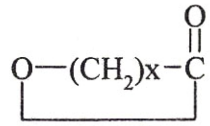
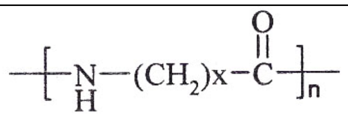
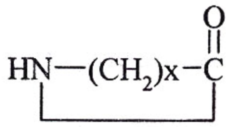
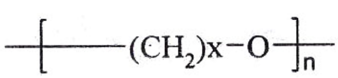
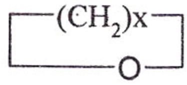
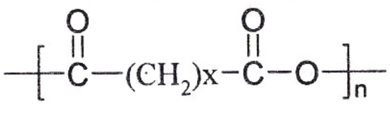
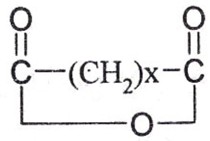
٢) العامل الحفاز

إن دور العامل الحفاز أو العامل البادئ لا يختلف كثيراً عن دور العوامل الحفاز والبادئات في تحضير البوليمرات التكثفية أو بوليمرات الإضافة.

٣) تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها :

إن لحجم الحلقة في المونومر تأثير كبير على فعاليتها فبشكل عام تكون المونومرات الحلقية القلقة قليلة الاستقرار وأسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة **ويمكن القول أن قابلية المونومرات الحلقية للبلمرة تكون عالية بالنسبة للمونومرات الثلاثية الحلقة**، يلي ذلك المونومرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من (8 – 11 atoms). **أما المونومرات الخماسية والسداسية وحتى السباعي منها إلى حد ما فتعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها**. والجدول (١) يبين بعض المونومرات الحلقية وبوليمراتها :

جدول (١) : بعض المونومرات الحلقية وبوليمراتها

تركيب البوليمر	التركيب الكيميائي للمونومر	المونومر الحلقي
		اللاكتون
		اللاكتام
		الإيثر الحلقي
		الأحماض اللامائية الحلقية

ومن المعروف أن الأوليفينات الحلقية لا تتبلمر **عن طريق الرابطة الفينيلية بسبب الإعاقة الفراغية المحيطة بها**، ولكن البحوث الأخيرة أظهرت بأن بعض الألكينات الحلقية تستطيع القيام بالبلمرة بطريقتين هما :

١) عن طريق الإضافة إلى الرابطة المزدوجة أي انفتاح الرابطة المزدوجة.

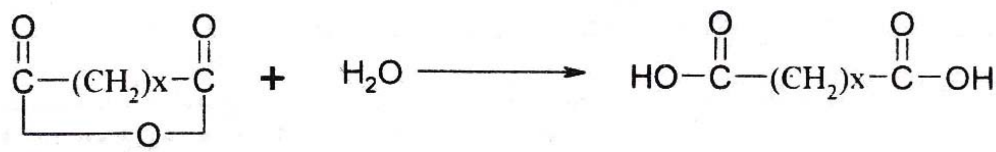
٢) عن طريق انفتاح الحلقة (ring opening polymerization)

إن القوة الدافعة للبلمرة في هذه المونومرات هي لا شك تأتي بسبب التوتر أو الشد الموجود فيها، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة جداً. وينشأ عدم الاستقرار في الحلقات عن وجود الحلقات الصغيرة التي تسبب حيوداً في قيمة زوايا الكربون – الكربون – الكربون عن مقدارها الطبيعي والبالغ (105.5) .

ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونومرات

Mechanism of Ring Opening Polymerization

يمكـن بلمـرة المونـومرات الحلقيـة باسـتعمال البادئـات الأيونيـة (ionic initiators) أو الجزيئيـة (molecular initiator)، **ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركباً أيونياً أو جزيئيـاً متعـادلاً** وهـذا يكـون مركـزاً فعـالاً قـاراً علـى إضـافة المزيد من المونومرات الحلقية كما يلي :



المركز الفعال الجزيئي



مركز فعال أنيوني



مركز فعال كاتيوني

ومن العوامل الأيونية الكثيرة الإستعمال في بلمرة المونومرات الحلقية هي : الصوديوم، (OR^-)، (OH^-)، (H^+)، (BF_3) والماء.

ولقد **وجد إن البادئات الأيونية أكثر فعالية من البادئات الجزيئية وعليه يقتصر استعمال الأخيرة في بلمرة المونومرات الحلقية الفعالة جداً**. وإن العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية للمركبات الحلقية هي نفس العوامل في البلمرة الأيونية لمونومرات الفينيل كتأثير المذيب والأيون المرافق ودرجة الحرارة. وهنالك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونومرات الحلقية وبين ميكانيكيتي البلمرة ذات النمو المتسلسل (chain growth) والبلمرة ذات النمو (التدريجي) (step growth)

- **فتشبه الأولى** من حيث أن إضافة المونومر تجري على المركز الفعال المتكون في مرحلة البدء وأن البلمرة تتضمن على المراحل الثلاثة للبلمرة ذات النمو المتسلسل.
- أما تشابه ميكانيكيتها لميكانيكية البلمرة التكثيفية فيمكن في اعتماد الوزن الجزيئي للبوليمر على زمن البلمرة في معظم حالات بلمرة المونومرات الحلقية **أي أن الوزن الجزيئي للبوليمرات يزداد تدريجياً وببطء خلال عملية البلمرة.**

بلمرة الإيثرات الحلقية

Polymerization of Cyclic Ethers

إن الرابطة الإيثرية تعتبر من الإرتباطات القوية، ولذا تعتبر هذه المركبات من **قواعد لويس لوجود مزدوجين الكترونيين غير مشتركة في تكوين الروابط.**

- وتقتصر بلمرة هذه المركبات من الناحية العملية، **على المونومرات الثلاثية الحلقة والرباعية الحلقة.**
- **أما الإيثرات الخماسية الحلقة** فلا تبلمر بسهولة
- وإذا كانت الإيثرات الخماسية الحلقة معوضة، لا تبلمر إطلاقا

مثال ذلك :

٢- ميثيل – تترا – هايدروفيوران **(المركب أ).**

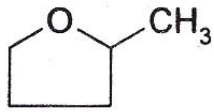
ويرجع السبب إلى أن المجموعة المعوضة تساهم في ثبات واستقرار التراكيب الحلقية وبذلك تقل فعاليتها في البلمرة الحلقية.

- المركبات الإيثيرية السداسية الحلقة لا تتبلمر أيضاً

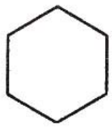
مثل :

تتراهيدروبايران (tetrahydropyran) (**المركب (ب)**

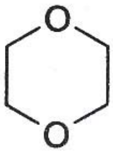
و ١، ٤- دايوكسان (1, 4 – dioxane) (**المركب ج**).



(أ)



(ب)



(ج)

البلمرة الأنيونية للإيثرات الحلقية

Anionic Polymerization of Cyclic Ethers

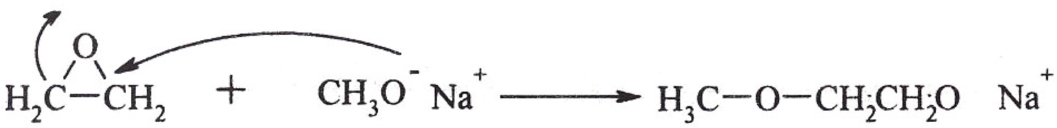
إن بلمـرة الإيثـرات الحلقيـة مهمـة جـداً مـن الناحيـة الصـنـاعية، وأكثرها أهمية هي بلمرة :

- أكسيد الإيثيلين (ethylene oxide)
- وبلمرة (أكسيد البروبيلين (propylene - oxide)،

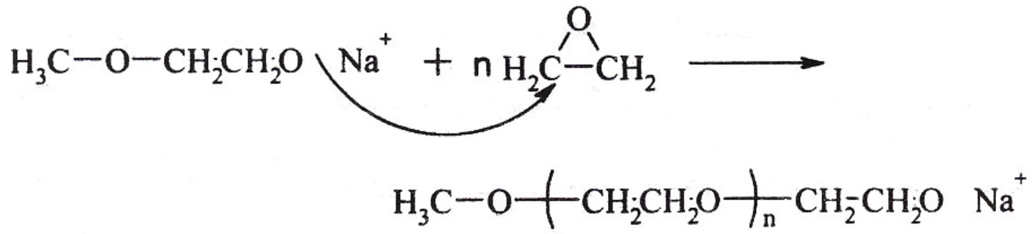
اللذان يتبلمران أنيونياً باستخدام بادئات مثل :

- الهيدروكسيدات
- والألكوكسيدات
- وبعض أكسيد الفلزات
- وبعض المركبات العضوية المعدنية
- وبعض القواعد الأخرى
- ويمكن توضيح خطوات بلمرة أكسيد الإيثيلين باستخدام ميثوكسيد الصوديوم (Na^{+}-$^{-}OCH_3$) كعامل مساعد كما يلي :

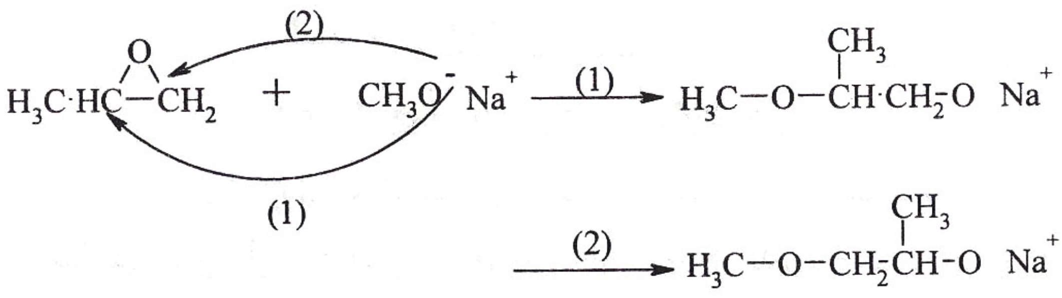
مرحلة البدء :



مرحلة التكاثر :



أمـا مرحلـة الانتهـاء فـلا تحـدث عـادة فـي حالـة اسـتخدام مـذيب بروتـوني (aprotic solvent) وعنـد غيـاب العوامـل المنهيـة للسلسـلة الناميـة (terminating agents) ولهـذا السـبب تعـد البلمـرة الأنيونيـة للإيبوكسـيدات هـي مـن نـوع البلمـرة الأنيونيـة الحيـة (living anionic polymerization). وعنـد بلمـرة الإيبوكسيدات غير المتنـاظرة (unsymmetrical) تتفتح الحلقة باتجاهين مثل ما يحدث فـي حالـة استخدام أكسيد البـروبيلين كمـا يلـي :



ويحتمل أن هذه التفاعلات ستؤثر على تركيب البوليمر الناتج ولكن لا يتأثر تركيب البوليمر باتجاه الإضافة حيث تؤدي إلى تكون بوليمرين متشابهين عدا نهايات السلاسل البوليمرية. **أما من الناحية الميكانيكية** فيعتقد أن الإضافة تكون محبذة على ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية أي التفاعل باتجاه (2) حيث يكون هو الغالب.

- وعند بلمرة الإيبوكسيدات باستخدام ميثوكسيد الصوديوم كعامل مساعد فإن **الوزن الجزيئي للبوليمر يزداد تدريجياً مع زمن البلمرة**، أي له سمات البلمرة التكثيفية
- ولكن الحالة السابقة ليست صفة عامة فعند بلمرة أكسيد الإيثيلين مثلاً وباستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) كعامل مساعد **يبقى الوزن الجزيئي للبوليمر ثابتاً خلال البلمرة، أي أن لهذه البلمرة سمات البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية. ويعتقد أن سبب هذا السلوك هو أن البلمرة تتم على سطح العامل المساعد، ولهذا السبب تكون البلمرة سريعة ويتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي في وقت قصير نسبياً.**

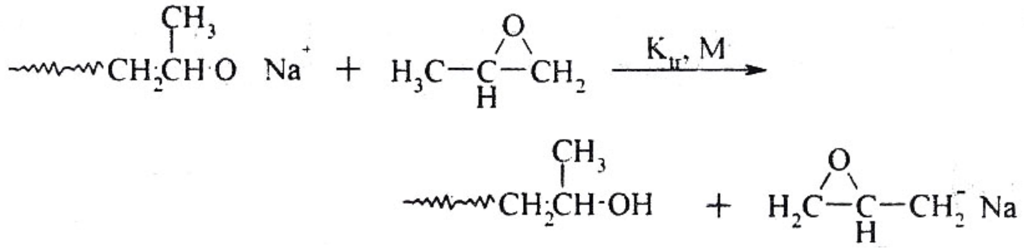
حساب درجة البلمرة عند زمن (t)

عندما يعتمد الوزن الجزيئي على زمن البلمرة، يمكن حساب درجة البلمرة بعد مرور زمن معين (t) وذلك بتعيين نسبة المونومر للتفاعل خلال الفترة الزمنية المعينة وحسب المعالة الآتية :

درجة البلمرة عند الزمن (t) = $\left(\bar{D}_p\right)_t$ =

$$\frac{\text{تركيز المونومر الأولي – تركيز المونومر المتبقي بعد مرور مدة من الزمن (t)}}{\text{تركيز العامل المساعد الأولي}}$$

يكون عادة البوليمر الناتج من بلمرة الإيبوكسيدات منخفض في الوزن الجزيئي نسبياً أي أقل من (5000)، ونادراً ما يبلغ الوزن الجزيئي للبوليمر (10,000). **وسبب ذلك قلة فعالية حلقة الإيبوكسيد تجاه المركز الفعال الأنيوني** وحدوث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومر وخاصة إذا كان المونومر أكسيد الإيثيلين المعوض مثل أكسيد البروبيلين يتضمن تفاعل انتقال السلسلة النامية أخذ بروتون من مجموعة الألكيل المرتبطة بحلقة الإيبوكسيد يصاحبها وبسرعة انفتاح حلقة الإيبوكسيد وتكوين الإيثر الإليلي كما يلي :





أنيون إيثر الأليل

ولقد وجد أن لهذه البولي إيثرات ذات الوزن الجزيئي المنخفض استخدامات عدة مثل صناعة البولي يوريثان.

البلمرة الكاتيونية للإيثرات الحلقية
Cationic Polymerization of Cyclic Ethers

يمكن بلمرة الإيبوكسيدات كاتيونياً باستخدام عدد من العوامل المساعدة، **وتجرى عملية البلمرة من خلال تكوين أيون الأوكسونيوم (oxonium ion) الذي يكون بمثابة المركز الفعال** ولتوليد أيون الأوكسونيوم يستخدم عدد من العوامل المساعدة .

العوامل المساعدة لتوليد أيون الأكسونيوم

١) الأحماض البروتونية Protonic Acids

وتشمل الأحماض البروتونية القوية جداً مثل حامض الكبريتيك المركز، وثلاثي فلورو حامض الخليك (triflouroacetic acid).

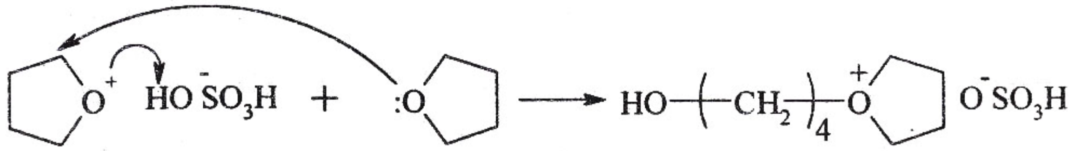
ويمكن توضيح **خطوة البدء** خلال تكوين أيون الأكسونيوم في بلمرة الفيوران المهدرج كما يأتي :

تفاعل الحامض البروتوني مع الإيثر الحلقي الفيوران المهدرج ويتكون أيون الأوكسونيوم الثانوي (secondary oxonium ion) :



(مركز)　　　　　　　　　　　　أيون الاوكسونيوم

ثم يرتبط أيون الأوكسونيوم الثانوي مع جزيئة أخرى من الإيثر الحلقي لتكوين أيون الأوكسونيوم الثالثي (tertiary oxonium ion) وهذا مركز فعال قادر على إضافة مونومرات الإيثر الحلقي إلى السلسلة البوليمرية النامية.



أيون الاوكزونيوم الثانوى　　　　　　　　　　أيون الاوكسونيوم الثالثى

٢) أحماض لويس Lewis Acids

يمكن بلمرة الإيثرات الحلقية كاتيونياً باستخدام أحماض لويس مثل : BF_3، $SnCl_4$ وبوجود بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء حيث يحدث التفاعل الأول بين العامل المساعد والعامل المساعد المشارك كما يأتي :

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow (^+H)F_3B(OH^-)$$

ثـم يـرتبط المركـب المعقـد النــاتج مـع المونــومر لتكـوين أيـون الأوكسونيوم الثانوي :



أيون الاوكسونيوم الثانوى

وأخيــراً يــرتبط بجزيئــة أخــرى مــن المونــومر لتكــوين أيــون الأوكسونيوم الثالثي :



أيون الاوكسونيوم الثالثى

٣) المركبات العضوية الفلزية
Organometallic Compounds

لقـد اسـتخدمت أعـداداً مـن المركبـات العضـوية الفلزيـة لبلمـرة الإيثــرات الحلقيــة كاتيونيــاً أهمهــا ثنــائي إيثيــل الخارصــين $Zn(C_2H_5)_2$ وثلاثـي إيثيـل الألومينيـوم $Al(C_2H_5)_3$. وتسـتخدم هذه العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول، ويعتقد أن هذه البلمرة تتم إما من خلال تكوين أيـون الأوكسـونيوم الثــالثي، أو أن البلمــرة تحــدث بالميكانيكيــة التناســقية. وحســب

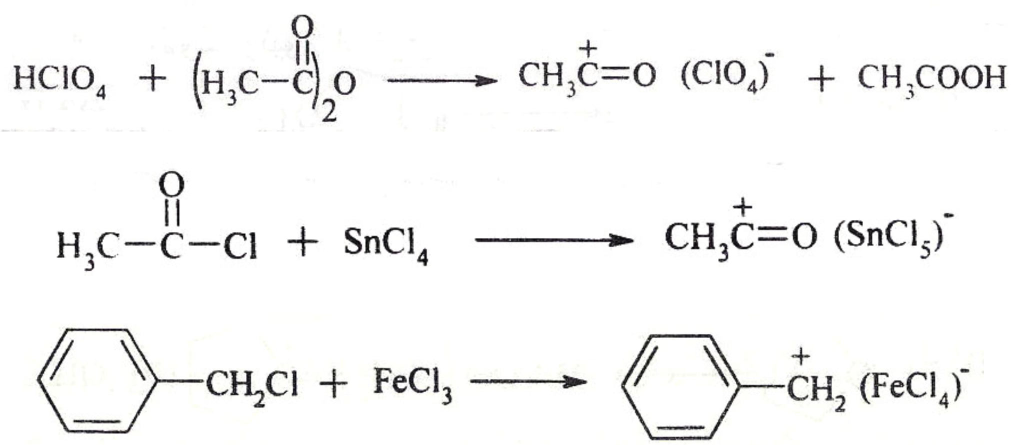
الميكانيكية الأخيرة (التناسقية) تحدث البلمرة من خلال تكوين نواتج وسطية ناتجة عن تفاعل الماء أو الكحول مع المركبات العضوية المعدنية **ومن النواتج الوسطية التي يعتقد تكونها هي :**

$(C_2H_5)_2$-Al-O-Al-$(C_2H_5)_2$, C_2H_5-Zn-O-Zn-C_2H_5

٤) أيون الكربونيوم Carbonium Ions

تستخدم أيونات الكربونيوم في بدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية للإيثرات الحلقية. وتشبه هذه إلى حد كبير الأحماض البروتونية مع استبدال البروتون (H^+) بأيون الكربونيوم (R^+) .

وفيما يلي بعض التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين أيونات الكاربونيوم :

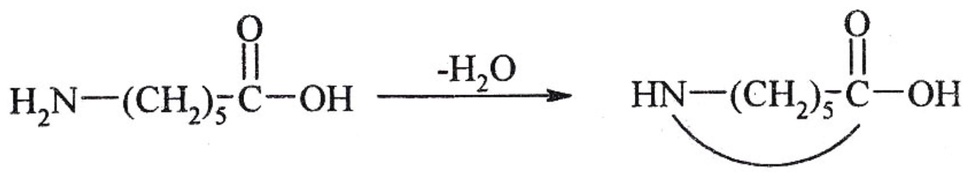


بلمرة الأميدات الحلقية
Polymerization of Cyclic Amides

يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام عوامل مساعدة مختلفة كالقواعد، والعوامل المساعد الكاتيونية وجزيئات الماء.

والأميدات الحلقية المعروفة أيضاً باللاكتام (lactam) **تحضر** إما

- بسحب جزيئية ماء من الأحماض الأمينية
- أو بتكاثف جزيئين من الأحماض الأمينية وفقد جزيئين من الماء وتكوين مركب حلقي يحتوي على دالتين للأمايد كما يلي :



يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية باللاكتام المعروف بأهميته الصناعية.

وتسمى :

- الأميدات الرباعية الحلقة – بيتا – بروبيو – لاكتام (beta propiolactam).
- الأميدات الخماسية الحلقة جاما – بيوتيرو لا كتام (gamma-butyrolactam).

- الأميـــــدات السداســــية الحلقـــــة دلتـــــا-فاليرولاكتـــــام (delta-valerolactam) .
- الســــــــباعية الحلقـــــــــة ٦- هيكســــــــاكابرولاكتام 6-hexa-caprolactam

البلمرة الأنيونية للأميدات

Anionic Polymerization of Cyclic Amides

يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام بادئات أنيونية مثل القواعد القوية :

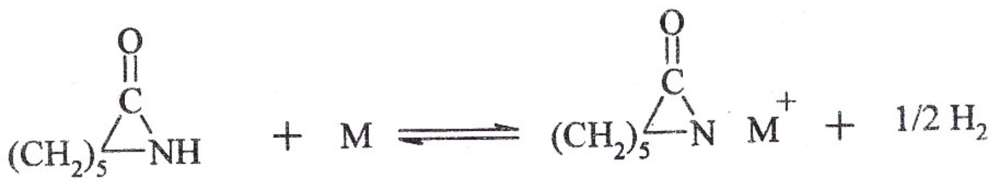
١- الفلزات القلوية

٢- هيدريدات الفلزات

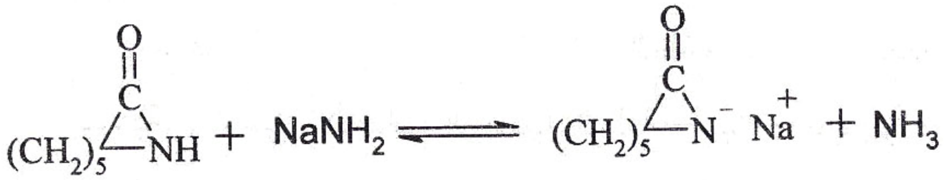
٣- أميدات الفلزات

٤- المركبات العضوية المعدنية

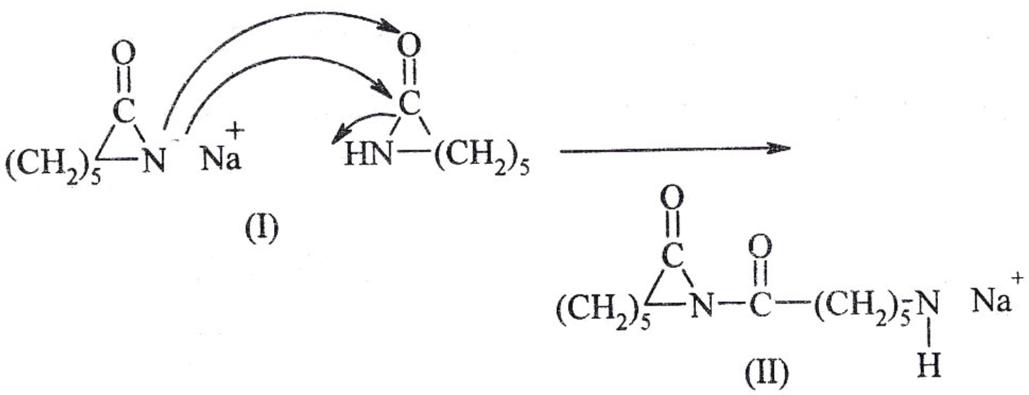
وتتضمن مرحلة البدء تكوين الأنيون من اللاكتام، ومثال ذلك بلمرة الكابرولاكتام بواسطة الفلزات أو مركباتها :



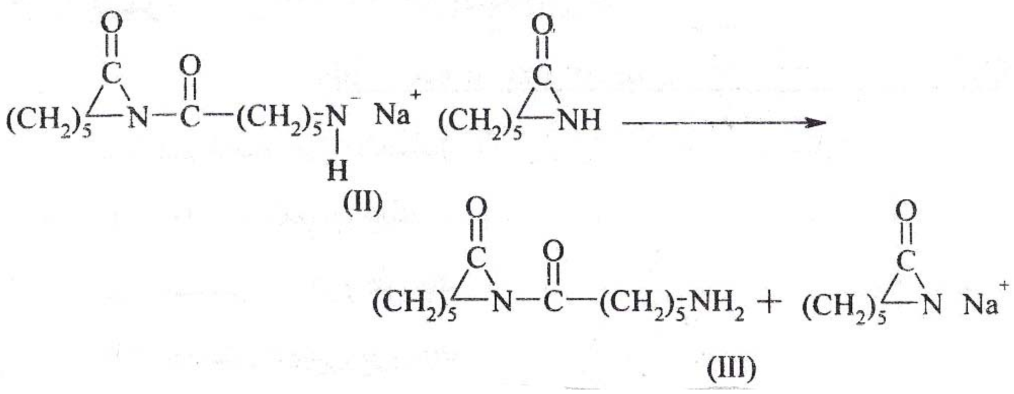
حيث M يمثل الفلز وعند استخدام مركبات الفلزات كأميد الصوديوم :



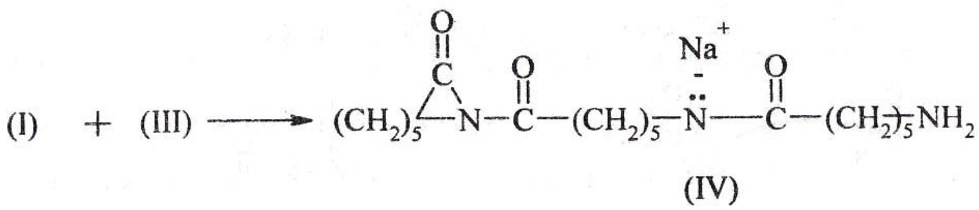
ولقد وجد أن استخدام القواعد الضعيفة لبدء التفاعل غير مفيد، كالهيدروكسيدات والألكوكسيدات لأن ذلك يزيد تركيز الأنيون المتولد في المحلول، وهذا يؤثر على حالة الإتزان ولكن عند استخدام الأميدات فإن الأمونيا الناتجة يمكن إزالتها من التفاعل بسهولة، وبذلك يختل الإتزان ويتجه التفاعل إلى اليمين، ثم يتفاعل أيون اللاكتام (1) مع جزيئة أخرى من المونومر :



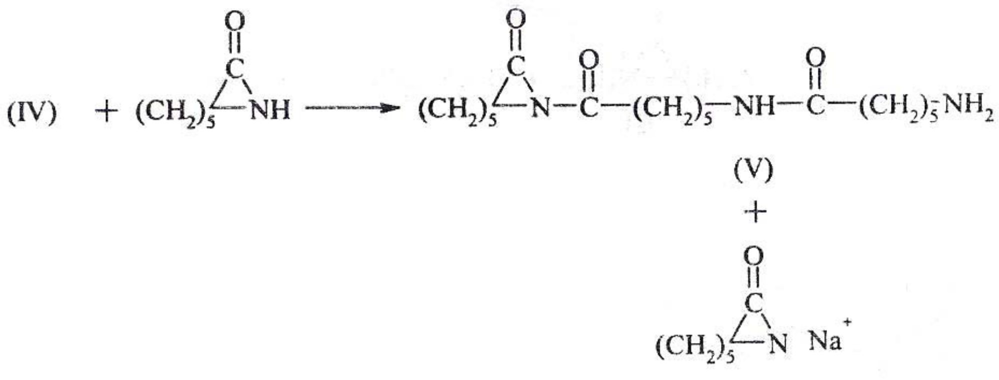
إن أيون الأمين الأولي الناتج في المعادلة السابقة (II) يختلف عن أيون الكابرو لاكتام (I) فهو غير قادر على تثبيت نفسه لبعد مجموعة الكاربونيل عنه، لذلك يكون فعالاً جداً، وبإمكانه تجريد بروتون من المونومر بسرعة :



يعد المركب (III) بمثابة المركز الفعال لهذا النوع من البلمرة، ولقد أمكن عملياً عزل هذا المركب وتشخيصه، ثم يجرى التفاعل بين المركب (III) أنيون الكابرو لاكتام (I) :



يجرد الأنيون (IV) بروتون من جزيئه أخرى من المونومر الحلقي وتكون هذه الخطوة سريعة جداً :



البلمرة الكاتيونية للأميدات الحلقية

تتبلمــر الأميــدات الحلقيــة كاتيونيــاً باســتخدام بعــض العوامــل المساعدة وأهمها ما يأتي :

١) البلمرة الكاتيونية بواسطة الأحماض البروتونية

Cationic Polymerization by Protonic Acids

تستخدم العديد من الأحماض البروتونية لهذا الغرض مثل :

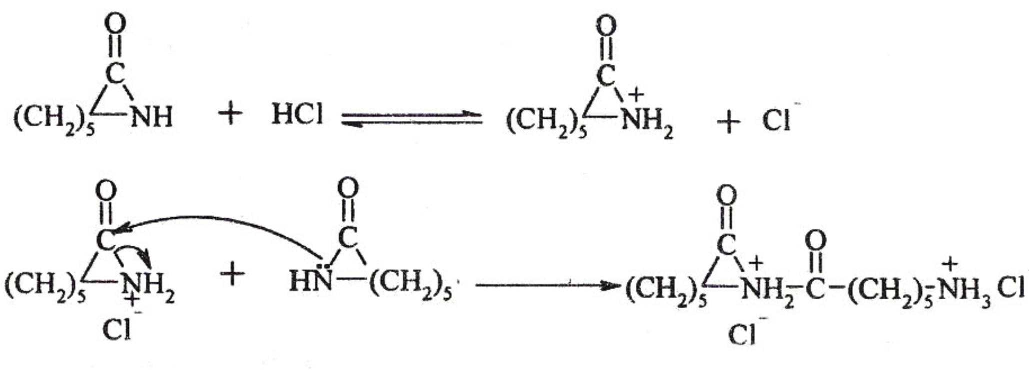
١) حامض الفوسفوريك

٢) حامض الهيدروكلوريك

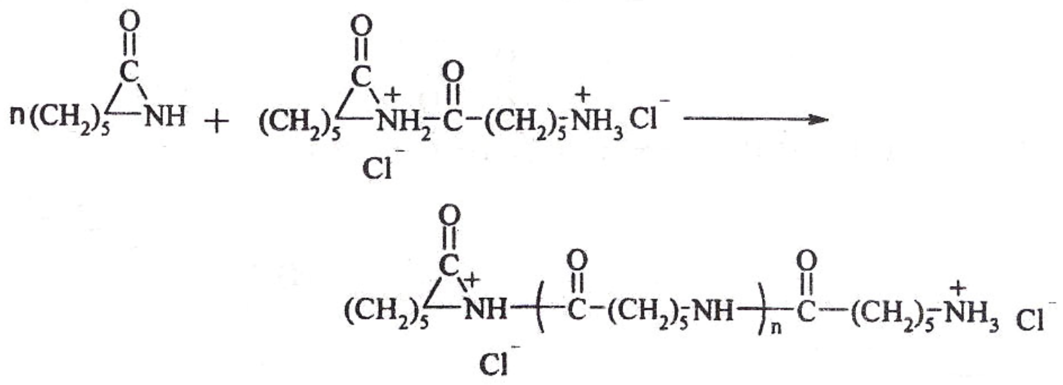
٣) حامض الهيدروبروميك

٤) بعض الأحماض الكربوكسيلية

وتتم مرحلة البدء باستخدام هذه العوامل المساعدة كما يلي :



أما مرحلة التكاثر فتتم بالشكل الآتي :



تعتمد كفاءة الحامض كبادئ في هذا النوع من البلمرة بالدرجة الأولى على قوة حامضيته (acidity)، لأن كلاً من مرحلة البدء والتكاثر تتضمن هجوم نيوكليوفيلي (nucleophilic) من ذرة نيتروجين المونومر على مجموعة الكاربونيل في اللاكتام.

٢) البلمرة الكاتيونية باستخدام أحماض لويس

لقد استخدمت بعض أحماض لويس (Lewis Acid) في بلمرة اللاكتام، وأهمها استعمالاً هو كلوريد القصدير ($SnCl_4$)، حيث ترتبط جريئتان من المونومر مع كلوريد القصدير.

$$2\text{Caprolactam} + SnCl_4 \longrightarrow (\text{Capprolactam})_2\ SnCl_4$$

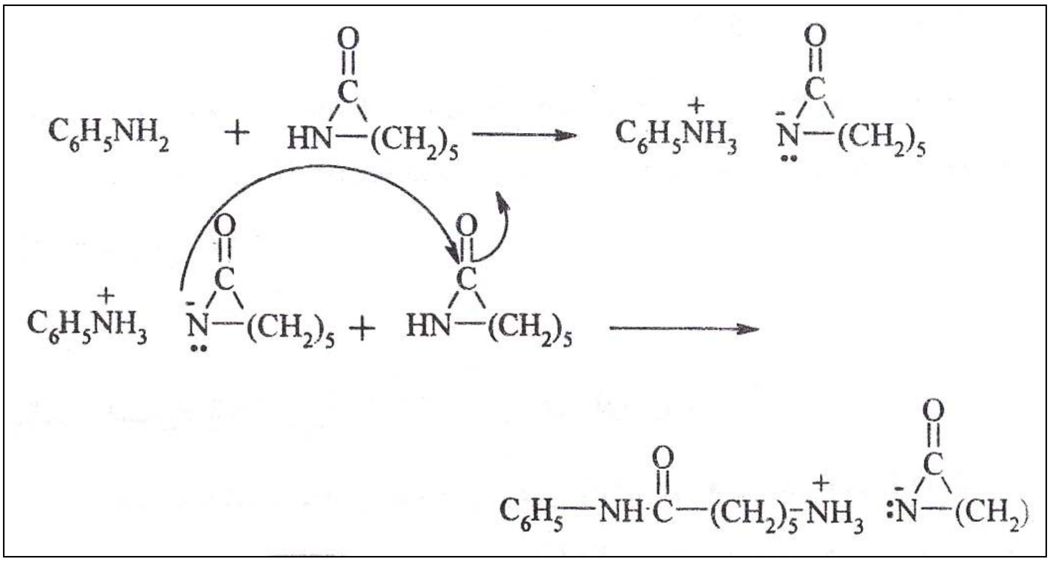
$$(\text{Capprolactam})_2\ SnCl_4 \longrightarrow \underbrace{\text{Complex Compound}}_{\text{مركب معقد}}$$

وتـم التعـرف علـى المركـب المعقد النـاتج بواسـطة تحليل طيـف الأشعة تحت الحمراء (Infrared) ووجد أنه يفقد جزيئـة كلوريد الهيدروجين ولتكوين مركب معقد آخـر يسلك كمركز فعال فـي هذا النوع من البلمرة.

٣) البلمرة الكاتيونية للاكتام بواسطة الأمينات

Cationic Polymerization of Lactams by Amines

تسـتخدم بعـض الأمينــات لبلمــرة الكــابرو لاكتــام مثـل الأنيلـين (aniline) أو أمين البنزيل (benzyl amine)، وتتضـمن مرحلـة البـدء فـي هذا النـوع من البلمـرة الكاتيونيـة تكوين ملـح الأمونيـوم (ammonium salt) من جـراء تفاعـل الأمين مـع اللاكتـام كمـا يلي:

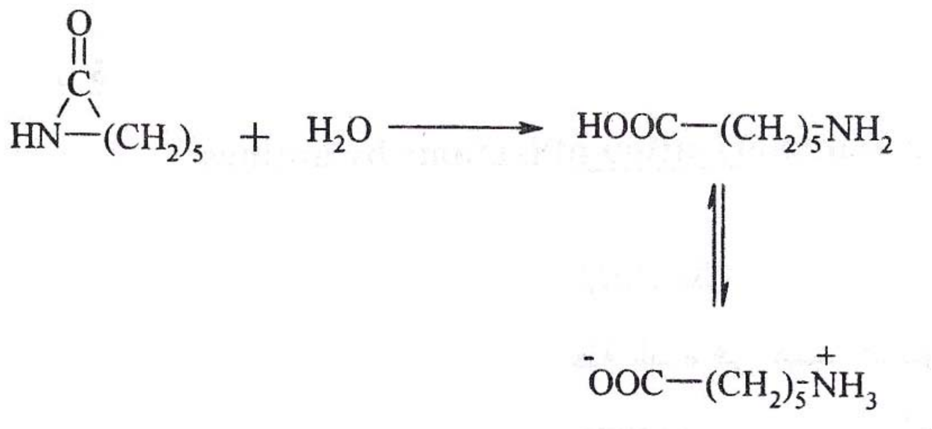


وهكذا يتوالى إضافة المونومرات الى السلسلة النامية.

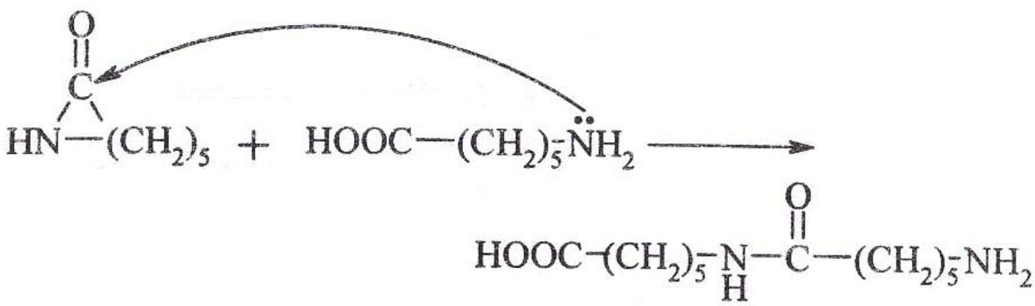
بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام الماء كحافز

Polymerization of Cyclic Amide by Water Analysis

إن بلمــرة الكابرولاكتــام باســتخدام المــاء كحــافز مــن الطــرق الصناعية الهامة ويتضمن التفاعل التحلل المائي (hydrolysis) للاكتام وتكوين الحامض الأميني :



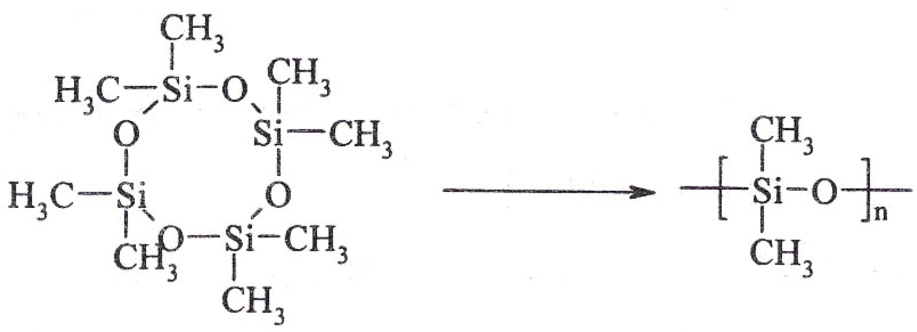
ثم يلي ذلك تفاعل الحامض الأميني مع الكابرولاكتام :



وهكذا يتوالى إضافة المونومر إلى الحـامض الأمينـي الـذي يكـون بمثابة مركز فعال.

بلمرة السايلوكسانات الحلقية
Polymerization of Cyclosiloxanes

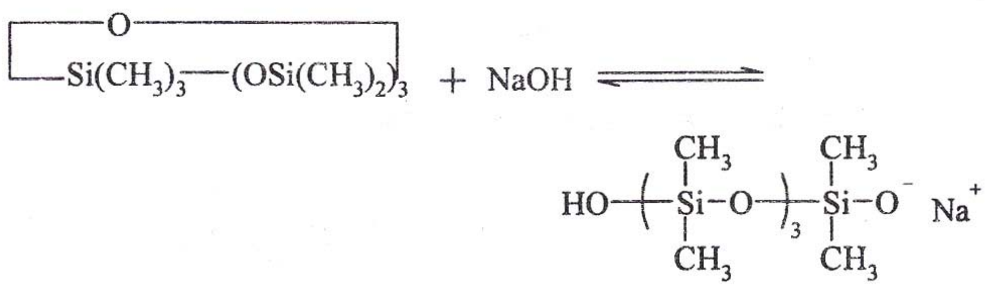
وتحضر من السايلوكسانات الحلقية بواسطة البلمرة الأنيونية أو الكاتيونية ولعل أهم من هذه المونميرات الحلقية تجارياً هو أوكتا ميثيل سايكلوتتراسايلوكسان (octamethylcyclotetrasiloxane)



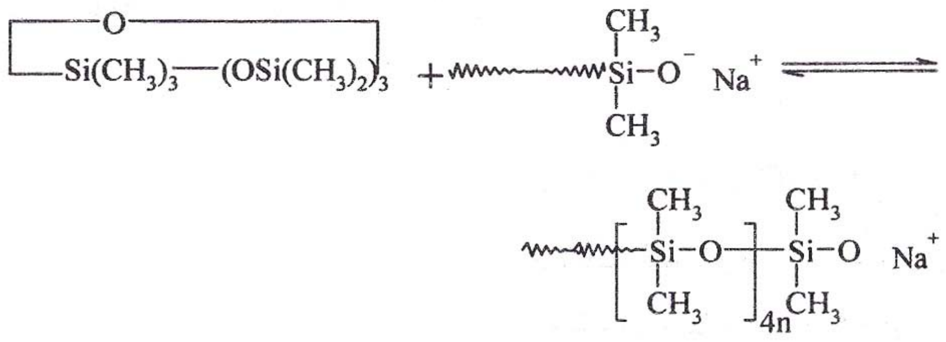
أ) البلمرة الأنيونية للسايلوكسانات الحلقية
Anionic Polymerization of Cyclic Siloxanes

يمكن بلمرة السايلوكسانات الحلقية أنيونياً باستخدام عدد من العوامل الحفازة مثل أكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسيداتها وبعض المركبات الأخرى مثل $(CH_3)_2SiOK$ أو القواعد.

وتتضمن مرحلة البدء التفاعل كما يلي :



أما مرحلة التكاثر فتكون كما يلي :

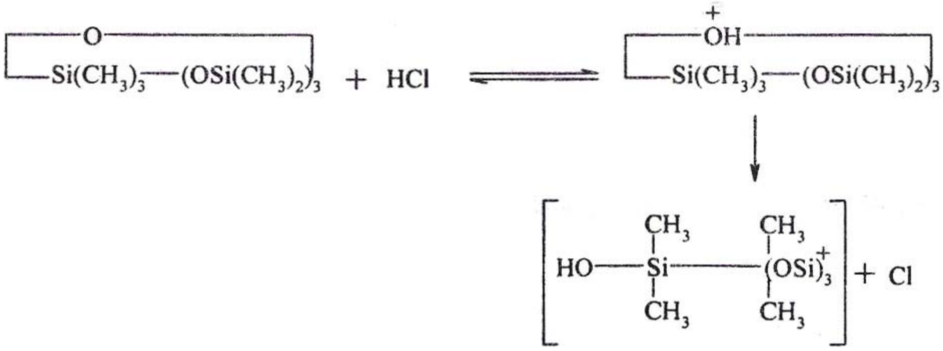


وكـــلا التفـــاعلين همـــا مـــن التفـــاعلات الباحثـــة عـــن النـــواة (neocleophilic).

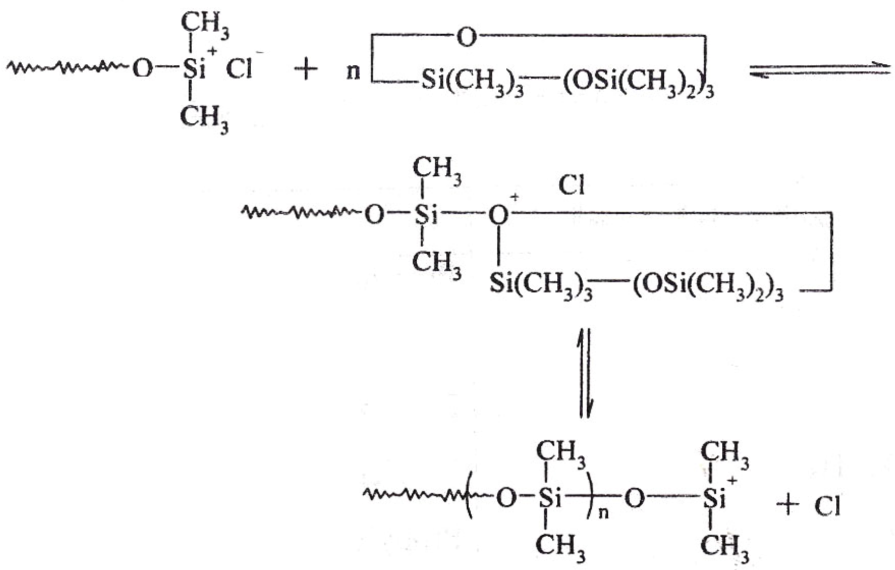
ب) البلمرة الكاتيونية للسايلوكسانات الحلقية

Cationic Polymerization of Cyclic Siloxanes

تجـري البلمـرة الكاتيونيـة للسايلوكسـانات الحلقيـة عـادة باسـتخدام الأحمــاض البروتونيــة (protonic acids) أحمــاض لــويس كعوامل حفازة وتجري مرحلة البدء والتكاثر كما يلي :



مرحلة التكاثر :



الفصل العاشر

البلمرة المشتركة

Copolymerization

الفصل العاشر

البلمرة المشتركة

Copolymerization

البلمرة المشتركة (copolymerization) **هي حالات البلمرة التي تتضمن وجود اشتراك أكثر من نوع واحد من المونومر في عملية البلمرة** ونتيجة البلمرة تدخل في سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية (structure unit).

- **لهذا يسمى البوليمر الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس** (homopolymer).
- **بينما في حالة تعدد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة فيسمى البوليمر عندئذ بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر.**

إن الكيفية التي ترتبط بها الوحدات التركيبية المختلفة في الكوبوليمر هي التي تحدد نوع الكوبوليمر ويكون لها تأثير كبير على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية. وتمتاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة :

- إذ **بواسطة البلمرة المشتركة يمكن أن نجمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة في بوليمر واحد.**

- وبواسطة البلمرة المشتركة تتحسن الكثير من المساوئ الموجودة في بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو صناعية.
- ويمكن تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونومرات وذلك بتغيير نسبة المونومرات المستخدمة.

مثال توضيحي لأهمية البوليمرات المشتركة

لغرض توضيح أهمية البوليمرات المشتركة نأخذ مثالاً صناعياً وهو :

مطاط كوبوليمر أكريلو نتريل بيوتادايين ستيرين

acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS)

المكون من ثلاث مونومرات هي **الستيرين، البيوتادايين والأكريل نتريل**. فإذا لاحظنا صفات البولي العضوية المختلفة أو الدهون أو الزيوت، فصفات البولي ستيرين هذه تحد من استخداماتها الصناعية. لكن البلمرة المشتركة للستيرين مع مونومرات أخرى، مثل البيوتادايين لتكوين مطاط (SBR) أو عند اشتراكه في البلمرة مع البوتادايين والأكريلونتريل لتكوين مطاط ABS، فإنه يعطي كوبوليمرات عظيمة الأهمية صناعياً.

أنواع الكوبوليمرات
Types of Copolymers

أولاً : الكوبوليمرات العشوائية Random Copolymers

تكون الوحدات التركيبية المختلفة في هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل اعتباطي أو عشوائي (randomly) في السلاسل البوليمرية. لو مثلنا الوحدات التركيبية المتكون منها الكوبوليمر بالرمز A و B فيمكن تمثيل الكوبوليمر العشوائي بالشكل الآتي مثلاً :

—A—B—A—A—B—A—B—B—B—A—A—

إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطاً بين صفات البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة A– وبلمرة B – لوحدهما على التوالي.

ثانياً : الكوبوليمرات المتناوبة Alternative Copolymers

تتناوب في هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة في الترتيب في السلاسل البوليمرية. **وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجة انتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور.** ولهذه الكوبوليمرات التركيب الآتي :

—A—B—A—B—A—B—A—

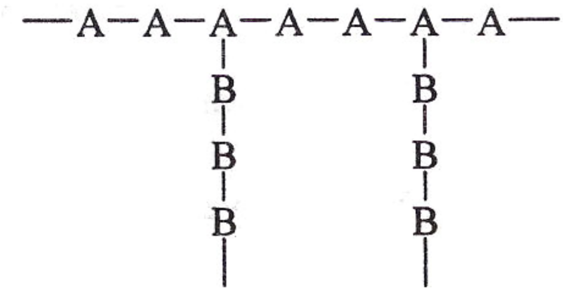
ثالثاً : الكوبوليمرات الكتلية Block Copolymers

تكون الوحدات التركيبية في هذه الكوبوليمرات متراصة في كتل (blocks) والكتل مرتبطة بعضها ببعضها الآخر. ويقصد بالكتل مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تتكرر في السلسلة البوليمرية بالتناوب مع بلوك آخر من الوحدات المتكررة للمونومر الثاني كما يلي :

—A—A—A—A—B—B—B—B—B—A—A—A—

رابعاً : الكوبوليمرات المطعمة Graft Copolymer

تتكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية متكونة من وحدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلاسل الرئيسسية تفرعات جانبية متكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتي :



الكوبوليمرات التكثيفية
Condensation Copolymers

تشبه الكوبوليمرات التكثيفية البوليمرات التكثيفية العادية في معظم الخصائص **كالتركيب الكيميائي وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة** وهنا لا بد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثيفية والبوليمرات التكثيفية المتجانسة التي تحضر من مونومرين ذي مجاميع فعالة فمثلاً بولي (تيرفثالات الإيثيلين) (polyethylene terphthalate) التي تحضر من جلايكول الإيثيلين وحامض التيرفثاليك. فالبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمرية تحتوي على نوع واحد من الوحدات التركيبية وهي تيرفثالات الإيثيلين $[-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO-]$. **أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية** كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة جلايكول الإيثيلين وجلايكول البروبيلين وحامض التيرفثاليك، حيث توجد نوعان من الوحدات التركيبية وهي :

١) تيرفثالات الإيثيلين $-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO-$

٢) تيرفثالات البروبيلين $-CH_2-CH_2-CH_2-OCOC_6H_4COO-$

تحضير الكوبوليمرات التكثيفية

Preparation of Condensation Copolymers

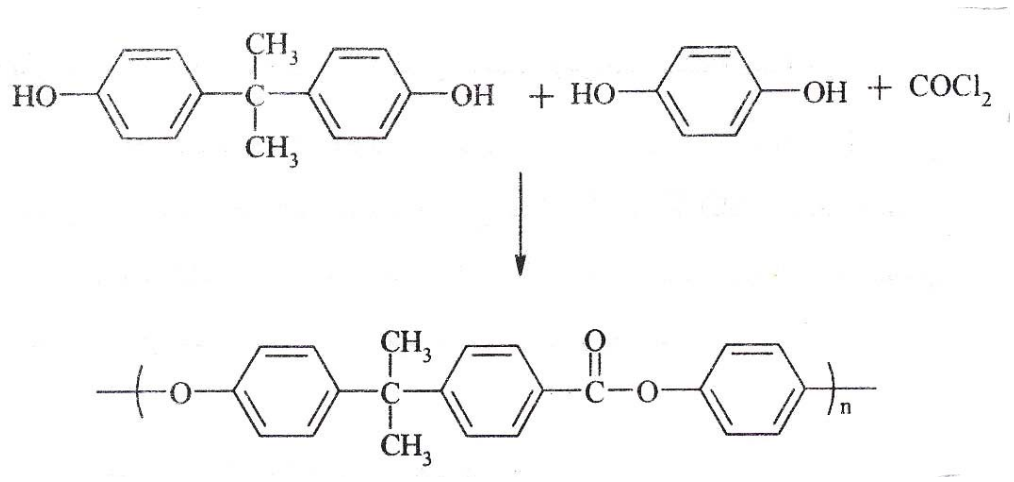
هناك طرق عدة لتحضير الكوبوليمرات التكثيفية. ومن أهم الكوبوليمرات التكثيفية :

١) الكوبولي أميدات copolyamides
٢) الكوبولي أسترات copolyesters
٣) الكوبولي كربونات copolycarbonates
٤) الكوبولي يوريثانات copolyurethanes

ويتم تحضير الكوبوليمرات التكثيفية العشوائية بأن تمزج بعضها بالبعض الآخر بنسب معينة أولاً، ثم تجرى عملية البلمرة على المزيج.

مثال توضيحي

عند تكثيف البيس فينول –أ والهيدروكوينون (hydroquinone) مع الفوسجين يتكون كوبولي كربونات عشوائية (random copolycarbonates) كما يلي :



تحضير الكوبوليمرات التكثيفية المتناوبة
(Alternative Copolymer)

أما تحضير الكوبوليمرات التكثيفية المتناوبة فيبدو صعباً من الناحية العمليـة فلغـرض تحضـير كوبـوليمر متنـاوب (alternative copolymer) مثـل الكوبـولي أميـد (copolyamide) باستخدام حـامض ثنـائي الكربوكسيل مثل (HOOC-R-COOH) ونوعين من الداي أمين (diamine) لهما التركيبان التاليان :

NH_2-R'-NH_2 (I و H_2N-R''-NH_2 (II

تجرى أولاً بلمرة الحامض الثنائي الكربوكسيل مع الأمين الأول (I) بنسبة ٢ : ١ فيتكون مركب جديد ثلاثـي الجزيء (trimer) تركيبـه كما يلي :

$$2HOOCRCOOH + H_2NR'\text{-}NH_2 \longrightarrow \underbrace{HOOCRCONH\text{-}R'\text{-}NHCO\text{-}R\text{-}COOH}_{III} + 2H_2O$$

وفـــــــــي الخطـــــــــوة الثانيـــــــــة يبلمـــــــــر المركـــب (HOOCRCONH-R'-NHCO-R-COOH) (III) مع مكافيء واحد من الأمين (II) حيث يتكون كوبوليمر يتنـاوب فيه الأمينان (I, II) في السلسلة البوليمرية كما يلي :

$$HOOCRCONH\text{-}R'\text{-}NHCO\text{-}R\text{-}COOH + nH_2N\text{-}R''\text{-}NH_2 \longrightarrow$$
$$HO\text{-}(\text{-}CO\text{-}R\text{-}CONH\text{-}R'\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R\text{-}CONH\text{-}R''\,NH\text{-})_n\text{-}H + (2n\text{-}1)H_2O$$

وبهذه الطريقة يمكن تحضير العديد من الكوبوليمرات التكثيفية المتناوبة.

تحضير الكوبوليمرات التكثيفية الكتلية
(Block Copolymers)

الكوبوليمرات التكثيفية الكتلية (block copolymers) فيمكن تحضيرها بتحضير كل كتلة (block) على حدة، ثم تربط الكتل المختلفة من خلال المجاميع الفعالة الموجودة في نهايات السلاسل البوليمرية أو باستعمال مركبات أخرى قادرة على ربط هذه الكتل البوليمرية بعضها بالبعض الآخر.

بعض استخدامات الكوبوليمرات التكثيفية
Applications of Condensation Copolymers

تستعمل البلمرة المشتركة لتغيير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية (crystalline melting point) (T_m) ودرجة الانتقال الزجاجية (T_g)، والمرونة (elasticity)، فبشكل عام تؤدي البلمرة المشتركة الى انخفاض قابلية البلورة وانخفاض درجة الإنتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الإنصهار (T_m) **ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية في البوليمر كزيادة قابلية الكوبوليمر على الإستطالة.**

كوبوليمرات الإضافة
Addition Copolymers

تعد الكوبوليمرات ذات النمو المتسلسل (كوبوليمرات الإضافة) **مهمة وخاصة في صناعة المطاط المحسن كالمطاط المقاوم للدهون والزيوت المعروف بمطاط (ABS)، ومطاط (SBR)** ومطاط الإيثيلين بروبيلين (كوبوليمر الإيثيلين بروبيلين).

أقسام كوبوليمرات الإضافة

تقسم كوبوليمرات الإضافة الى ثلاثة أقسام وذلك نسبة الى الإختلاف في طريقة تحضيرها وهي :

١) البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

free radical copolymerization

٢) البلمرة المشتركة الكاتيونية

cationic copolymerization

٣) البلمرة المشتركة الأنيونية

anionic copolymerization

تركيب كوبوليمرات الإضافة

Composition of Addition Copolymers

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونومرات المختلفة المستخدمة في البلمرة وعلى مدى فعاليتها. ففي حالة وجود نوعين من المونومرات أو أكثر فإن كل مونومر في البلمرة المشتركة يسلك سلوكاً يختلف عن بلمرته المتجانسة (homopolymerization) :

- **فبعض المونومرات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة**
- **وبعضها تقل فعاليتها**
- والأكثر من هذا فإن بعض المونومرات لا تتبلمر لوحدها إطلاقاً غير أنها في البلمرة المشتركة تتبلمر بشدة ومن الأمثلة على ذلك :

١) حامض الماليك المائي (maleic anhydride)

٢) الستيلبين (stilbene)

٣) أسترات حامض الفيوماريك (fumaric acid ester)

وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ عن تركيب الكوبوليمر من سرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومر وكميته المستخدمة. وقد وضعت العديد من الدراسات حول كيفية تعيين وكمية الكوبولومير ودراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على تركيبه.

عند فحص البلمرة المشتركة لمونومرين (M_1, M_2) وبغض النظر عما إذا كانت البلمرة أيونية أو بواسطة الجذور الحرة، لأنها متشابهة في الهيكل العام، فيتوقع وجود نوعين من المراكز الفعالة (Active Center) في الكوبوليمر المتكون أحدهما ينتهي بالمونومر M_1 وليكن :

$$\sim\sim\sim M_1$$

والآخر ينتهي بالمونومر M_2 وليكن :

$$\sim\sim\sim M_2$$

وإذا اعتبرنا أن فعالية المراكز الفعالة هذه تعتمد فقط على الوحدة النهائية في السلسلة البوليمرية النامية **فعلى هذا الأساس يتوقع وجود أربعة أنواع من التفاعلات التكاثرية وهي :**

$$1)\quad \sim\sim\sim M_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim\sim\sim M_1$$

$$2)\quad \sim\sim\sim M_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim\sim\sim M_2$$

$$3)\quad \sim\sim\sim M_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim\sim\sim M_1$$

$$4)\quad \sim\sim\sim M_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim\sim\sim M_1$$

حيث أن k_{11}، k_{12}، k_{21}، k_{22} تمثل ثوابت سرع التفاعلات السابقة.

نجد من التفاعلات هذه أن المونومر M_1 يستهلك الأول والثالث، أما المونومر M_2 فيستهلك في التفاعلين الثاني والرابع، كما أن سرعة اختفاء المونومر تمثل سرعة دخوله في تركيب الكوبوليمر كما يلي :

$$\frac{-dM_1}{dt} = k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]$$

$$\frac{-dM_2}{dt} = k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]$$

وبقسمة هاتين المعادلتين نحصل على النسبة التي يدخل بها المونومر في تركيب الكوبوليمر أي أنها تعبر عن تركيب الكوبوليمر :

$$\frac{-dM_1}{dt} = k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]$$

$$\frac{-dM_2}{dt} = k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]$$

$$\frac{\frac{-dM_1}{dt}}{\frac{-dM_2}{dt}} = \frac{k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}$$

$$\frac{-dM_1}{-dM_2} = \frac{k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}$$

$$\Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}$$

ويمكن اختصار تراكيز المراكز الفعالة $[\sim\sim\sim M_1]$, $[\sim\sim\sim M_2]$ التي لا يمكن تعيينها عملياً إذا اعتبرنا التفاعل عند نقطة الإتزان التي تحصل في النظام فيصبح عندها تركيزي $[\sim\sim\sim M_1]$ و $[\sim\sim\sim M_2]$ متساويين أي :

$$k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1] = k_{12}[\sim\sim\sim M_1][M_2]$$
$$\Rightarrow [\sim\sim\sim M_1] = \frac{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]}$$

وبـــــــالتعويض عـــــــن قيمــــــــة $[\sim\sim\sim M_1]$ مـــــــــن المعادلـــــة $\left([\sim\sim\sim M_1] = \frac{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]}\right)$ فــــي المعادلـــــة $\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}\right)$ نحصل على :

$$\because \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}$$
$$\because [\sim\sim\sim M_1] = \frac{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]}$$
$$\therefore \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1][M_1]}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}$$
$$\Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}$$

وبقســـــــــمة بســـــــط ومقـــــــام المعادلـــــــــة $\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}\right)$ علـــى $\left(k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]\right)$

وبالتعويض عن قيمة : $\left(\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1, \quad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2\right)$ نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{\dfrac{k_{11}k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]^2}{k_{12}[M_2]}+k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2]+k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}\qquad \text{divided by}\left(k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]\right)$$

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{\dfrac{k_{11}k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]^2}{k_{21}k_{12}[M_2][\sim\sim\sim M_2][M_2]}+\dfrac{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}}{\dfrac{k_{21}[\sim\sim\sim M_1][M_2]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}+\dfrac{k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}{k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_2]}}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{\dfrac{k_{11}\cancel{k_{21}}[\sim\sim\sim \cancel{M_2}][\cancel{M_1}]^2}{\cancel{k_{21}}k_{12}[\cancel{M_2}][\sim\sim\sim \cancel{M_2}][\cancel{M_2}]}+\dfrac{\cancel{k_{21}}[\sim\sim\sim \cancel{M_2}][M_1]}{\cancel{k_{21}}[\sim\sim\sim \cancel{M_2}][M_2]}}{\dfrac{\cancel{k_{21}}[\sim\sim\sim M_1][\cancel{M_2}]}{\cancel{k_{21}}[\sim\sim\sim M_2][\cancel{M_2}]}+\dfrac{k_{22}[\sim\sim\sim \cancel{M_2}][\cancel{M_2}]}{k_{21}[\sim\sim\sim \cancel{M_2}][\cancel{M_2}]}}$$

$$\Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2}=\frac{\dfrac{k_{11}}{k_{12}}+\dfrac{[M_1]}{[M_2]}}{\dfrac{[\sim\sim\sim M_1]}{[\sim\sim\sim M_2]}+\dfrac{k_{22}}{k_{21}}}$$

$$\because \frac{k_{11}}{k_{12}}=r_1 \quad \text{and} \quad \frac{k_{22}}{k_{21}}=r_2$$

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{\dfrac{k_{11}}{k_{12}}+\dfrac{[M_1]}{[M_2]}}{\dfrac{[\sim\sim\sim M_1]}{[\sim\sim\sim M_2]}+\dfrac{k_{22}}{k_{21}}}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{r_1+\dfrac{[M_1]}{[M_2]}}{\dfrac{[\sim\sim\sim M_1]}{[\sim\sim\sim M_2]}+r_2}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{\dfrac{r_1[M_2]}{[M_2]}+\dfrac{[M_1]}{[M_2]}}{\dfrac{[\sim\sim\sim M_1]}{[\sim\sim\sim M_2]}+\dfrac{[\sim\sim\sim M_2]r_2}{[\sim\sim\sim M_2]}}$$

$$\Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2}=\frac{\dfrac{r_1[M_2]+[M_1]}{[M_2]}}{\dfrac{[\sim\sim\sim M_1]+[\sim\sim\sim M_2]r_2}{[\sim\sim\sim M_2]}}$$

وبإعــادة ترتيــب المعادلــة الأخيــرة $\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{r_1[M_2]+[M_1]}{[M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1]+[\sim\sim\sim M_2]r_2}{[\sim\sim\sim M_2]}} \right)$

نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{r_1[M_2]+[M_1]}{[M_2]}}{\frac{[\sim\sim\sim M_1]+[\sim\sim\sim M_2]r_2}{[\sim\sim\sim M_2]}}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_1[M_2]+[M_1]}{[M_2]} \times \frac{[\sim\sim\sim M_2]}{[\sim\sim\sim M_1]+[\sim\sim\sim M_2]r_2}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_1[M_2]+[M_1]}{[M_2]} \times \frac{[\sim\sim\sim M_2]}{[\sim\sim\sim M_1]+[\sim\sim\sim M_2]r_2}$$

$$\Rightarrow \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])}$$

حيث أن :

$\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])} \right)$: تسـمى هـذه المعادلـة المهمـة بمعادلـة البلمـرة المشـتركة (copolymerization equation) أو معادلــة تعيــين تركيــب الكوبــوليمر وهــي تمثــل العلاقــة بــين تركيـزي المونـومرين المسـتخدمين فـي البلمـرة والنسـب الموليـة لهما في تركيب الكوبوليمر.

r_1, r_2 : نسب فعالية المونومرات (reactivity ratio) حيث أن كلاً منهما يمثل النسبة بين ثابت سرعة تفاعل المركز الفعال لإضافة مونومر من نفس نوعه إلى ثابت سرعة التفاعل عند إضافة مونومر من النوع المخالف وتتراوح قيم r عادة بين الصفر والواحد الصحيح.

- فإذا كانت قيمة r_1 أكثر من الواحد الصحيح فهذا يعني أن المركز الفعال $(\sim\sim\sim M_1)$ يفضل إضافة مونومر من نفس نوعه M_1 أي أن المونومر الأول M_1 يفضل البلمرة المتجانسة.
- أما إذا كانت r_1 أقل من الواحد فهذا يعني بأن المركز الفعال يفضل إضافة المونومر الآخر M_2
- أما إذا كانت $(r_1 = 0)$، فهذا يعني بأن المونومر M_1 لا يمكن أن يتبلمر بمفرده إلى بوليمر متجانس (homopolymer).

وتتلخص ما تقدم حول نسب الفعالية Reactivity Ratio r_1، r_2 فيما يلي :

١) إذا كانت $\left(r_1 = \frac{1}{r_2}\right)$ أي أن $(r_1 \times r_2 = 1)$ فإن المزيج يعطي بلمرة مشتركة مثالية ولكنها غالباً ما تعطي كوبوليمر عشوائي.

٢) إذا كانت $(r_1 = 0$ أو $r_2 = 0)$ فيعني ذلك أن المونومر لا يقدر على البلمرة المتجانسة ولكنه يقدر على البلمرة المشتركة.

مثال ذلك حامض الماليك اللامائي إذ هو يكون كوبوليمر متبادل.

٣) إذا كان r_1 و r_2 كلاً منهما أصغر من الواحد الصحيح $(r_1 < 1), (r_2 < 1)$ يميل النظام إلى البلمرة المشتركة المتبادلة.

٤) إذا كانت $(r_1 = r_2 = 1)$ عند ذلك تحصل البلمرة المشتركة، ويكون الكوبوليمر عشوائي. وهنا تكون فعالية المونومرين متساوية الواحدة تجاه الأخرى كما يلي :

$$M_1\text{-}\ M_1\text{-}M_2\text{-}\ M_1\text{-}\ M_2\text{-}\ M_2\text{-}\ M_2$$

٥) إذا كان r_1 وكذلك r_2 أكبر من الواحد الصحيح $(r_1 > 1), (r_2 > 1)$ فذلك يؤدي إما الى **مزيج من البوليمرات ذات سلاسل متجانسة،** أي أن كل مونومر يتبلور لوحده أو **يؤدي إلى تكوين كوبوليمر بلوكي.**

٦) إذا كان r_1 أكبر من الواحد الصحيح $(r_1 > 1)$، بينما r_2 أصغر من الواحد الصحيح $(r_2 < 1)$: ففي هذه الحالة يتكون الكوبوليمر من وحدات المونومر الأول M_1 بالدرجة الأولى من قليل جداً من المونومر الثاني M_2 أو أن الأخيرة معدومة أحياناً.

العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة

يمكن التعبير عن معادلة البلمرة المشتركة بدلالة الكسر المولي (mole fraction) بدلاً من التركيز، فإذا افترضنا أن f_1 و f_2 تمثلان الكسر المولي للمونومرين M_1 و M_2 في المواد الأولية، وأن F_1 و F_2 تمثلان الكسور المولية لـ M_1 و M_2 في الكوبوليمر فعندئذ تكون :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]}$$

وبربط المعادلتين $\left(f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]}\right)$ و $\left(F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]}\right)$ بمعادلة تركيب كوبوليمرات الإضافة $\left(\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])}\right)$ نحصل على ما يلي :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

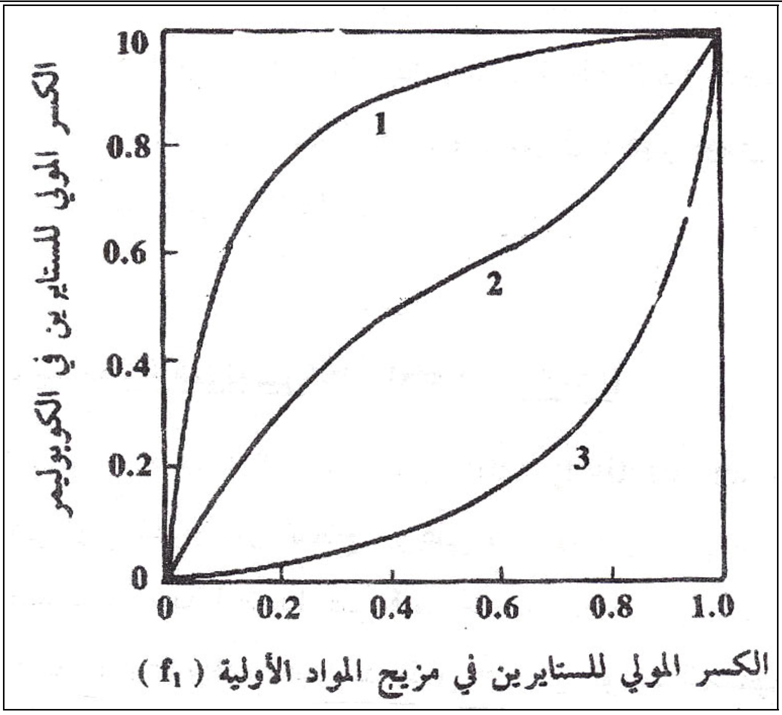
وقد طبقت المعادلة $\left(F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}\right)$ على عدد من أنظمة الكوبوليمرات الأيونية أو بواسطة الجذور الحرة. إن قيم r_1 و r_2 تختلف حسب نوع البلمرة المشتركة المستخدمة. فقد وجد أن لقيم r_1 و r_2 تأثير كبير على تراكيب الكوبوليمرات معتمدة على طبيعة البدء (Initiation)، فعندما يكون M_1 الستيرين و M_2 ميثيل ميثا أكريلات (Methyl Methacrylate) تكون قيمة r_1 و r_2 كما يلي اعتماداً على نوع البلمرة :

جدول (١)

نوع البلمرة	r_1	r_2
البلمرة بواسطة الجذور الحرة	0.52	0.46
البلمرة الكاتيونية	10	0.1
البلمرة الأنيونية	0.1	6

يلاحظ من الشكل (١) أن ميثيل ميثا أكريلات يبدي زيادة في الفعالية عند البلمرة المشتركة الأنيونية مع الستيرين ونقصان في الفعالية عند البلمرة المشتركة الكاتيونية، بينما يلاحظ عكس السلوك مع الستيرين. فعند استخدام مزيج متكافئ من الستيرين وميثيل ميثا أكريلات تكون نسبتهما في الكوبوليمر بحدود 1 : 1 عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ويكون معظم الكوبوليمر من الستيرين عند البلمرة المشتركة الكاتيونية ويكون معظمه من ميثيل ميثا أكريلات عند البلمرة المشتركة الأنيونية. لهذا يبدو أن في البلمرة المشتركة الأيونية شيء من التقيد لأن هنالك عدداً قليلاً من

المونومرات التي يمكن أن تتبلمر بالطريقة الأيونية ومتكافئة في فعاليتها، غير أن معظم المونومرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بلمرة مشتركة بواسطة الجذور الحرة لذلك تحضر الكوبوليمرات بواسطة الجذور الحرة كطريقة عامة.



شكل (١) : تأثير نوع البلمرة على التركيب. العلاقة بين F_1 و F_2 للستيرين – ميثيل ميثا أكريلات

1 – عند البلمرة الكاتيونية 2 – البلمرة بواسطة الجذور الحرة

3 – عند البلمرة الأنيونية، باستخدام $SnCl_4$ وبيروكسيد البنزويل و Na/ الأمونيا المسال على التوالي.

والجدير بالذكر أن تركيب الكوبوليمر ومعادلة البلمرة المشتركة لا تعتمد على الكثير من العوامل المؤثرة على تفاعلات البلمرة المتجانسة :

- فمثلاً لا تتأثر باختلاف سرعة مرحلتي البدء والانتهاء، وكذلك لا تتأثر بوجود أو غياب العوامل المانعة (inhibitors) للبلمرة، أو العوامل الناقلة للسلسلة النامية (chain transferring agents) لا تعتمد، في حالات كثيرة، على درجة الحرارة، ولكن جميع هذه العوامل تؤثر على الوزن الجزيئي للكوبوليمر.
- كذلك لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على نوع البادئ (initiator) المستخدم طالما كان من نفس الصنف من البادئات. فمثلاً نحصل على نفس تركيب الكوبوليمر عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة، بغض النظر عن كيفية حصول خطوة البدء سواء كان ذلك بواسطة التهشم الحراري للعوامل البادئة مثل (AIBN) أو البيروكسيدات أو بواسطة التحلل الضوئي أو التحلل الإشعاعي أو بواسطة تفاعلات الأكسدة والإختزال، فهي تؤدي جميعاً الى تحرر جذور حرة لبدء التفاعل.

تأثير نسبة فعالية المونومر على نوع الكوبوليمر

لقد وجد أن لنسبة فعالية المونومر (monomer reactivity) تأثير كبير على نوع الكوبوليمر الناتج. وعلى هذا **الأساس تقسم الكوبوليمرات الى ثلاثة أصناف رئيسية اعتماداً على قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونومرين (r_1r_2)** وهذه القيمة قد تكون أقل من الواحد الصحيح، أو أكبر من الواحد الصحيح أو مساوياً للواحد ويمكن تطبيق الإستنتاجات السابقة كما يلي :

١) البلمرة المشتركة المثالية Ideal Copolymerization

يطلق مصطلح الكوبوليمر المثالي عندما تكون قيمة ($r_1.r_2 = 1$) أي أن كلا النوعين من المراكز الفعالة تبدي نفس الأفضلية لإضافة أي من المونومرات، تحت هذه الظروف تكون كما يلي :

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

أو أن :

$$r_2 = \frac{1}{r_1}$$

وبربط المعادلات السابقة نحصل على ما يلي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

إذاً :

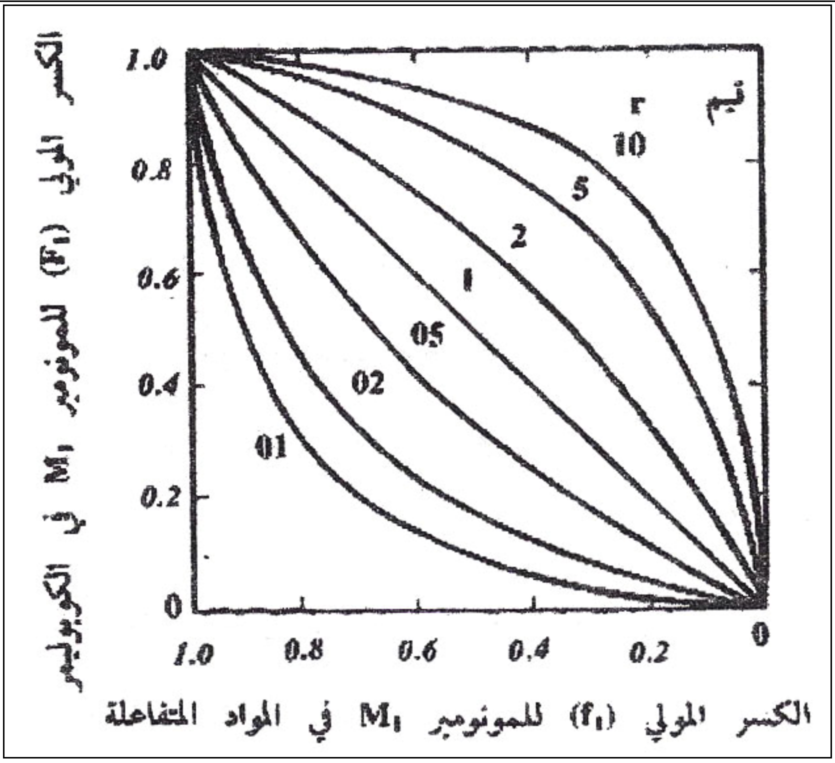
$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

إن السلوك المثالي ينطبق على الكوبوليمرات الأيونية أيضاً، فعندما تكون $(r_1 = r_2 = 1)$ أي أن للمونومرين نفس الفعالية تجاه أي من المراكز الفعالة $(M_1\sim\sim\sim)$ و $(\sim\sim\sim M_2)$ ففي هذه الحالة يكون تركيب الكوبوليمر الناتج بنفس نسب المونومرات المستخدمة في البلمرة المشتركة حيث تتوزع هذه المونومرات بشكل عشوائي في السلسلة البوليمرية. أما عندما تكون نسبة فعالية المونومرين مختلفة أي أن :

$$r_1 > 1, \quad r_2 < 1$$
$$r_1 < 1, \quad r_2 > 1$$

نتيجة لذلك يحتوي الكوبوليمر على نسبة أعلى من المونومر الأكثر فعالية موزعاً بشكل اعتباطي في سلسلة البوليمر ويمثل الشكل (٢) العلاقة بين الكسر المولي F_1 للمونومر M_1 من الكوبوليمر الناتج والكسر المولي f_1 للمونومر في المواد

المتفاعلـة، ويلاحـظ مـن الشـكل (٢) أن الكوبـوليمر يحتـوي علـى نسبة أعلى من المونومر M_1 عنـدما تكـون r_1 أكبـر مـن 1 ونسـبة أقل من المونومر M_1 عندما تكون r_1 أصغر من 1



شكل (٢) : العلاقـة بـين (الكسـر المـولي للمونـومر M_1 فـي الكوبـوليمر) وبـين f_1 (الكسـر المـولي للمونـومر M_i فـي مـزيج التفاعـل عنـد بـدء التفاعـل) وذلـك لقيم مختلفـة لــ r_1 بحيـث ($r_1 r_2 = 1$).

نسـتنتج ممــا سـبق ذكـره أن البلمـرة المشـتركة المثاليــة لا تنــتج كوبـوليمر يحتـوي علـى نسـب معقولـة مـن المونـومرين إذا كـان الإختلاف بين فعاليتي المونـومرين كبيـراً، فـإذا كانـت ($r_1 = 10$) و ($r_2 = 0$) فإن الكوبوليمر الناتج يحتوي على نسبة ضئيلة جداً مـن المونـومر M_2. وهـذا يعنـي أنـه إذا اسـتعمل المونـومر M_2

بنسبة مئوية مولية قدرها 80 $(f_2 = 0.80)$ فإن الكوبوليمر الناتج سيحتوي نسبة مئوية مولية قدرها (71 %) من المونومر M_2، إذ يصبح $(F_2 = 0.71)$.

٢) البلمرة المشتركة المتناوبة
Alternative Copolymerization

يتكون كوبوليمر متناوب Alternative عندما يكون $r_2 = r_1$، ففي هذه الحالة يدخل كل من المونومرين في تركيب الكوبوليمر بنسب متكافئة أي $(F_1 = 0.5)$ أو أن $(dM_1/dM_2 = 1)$ وهذا يعني بأن المركز الفعال M_1 يستطيع أن يضيف المونومر M_2 فقط والمركز الفعال M_2 يضيف المونومر M_1 فقط، وبهذا لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على النسب المولية للمونومرات المستخدمة في البلمرة.

ويلاحظ مثل هذا السلوك في حالات كثيرة من البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة. في هذا النوع من الكوبوليمرات تصبح معادلة الكوبوليمرات كما يلي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

إن معظم حالات البلمرة المشتركة تقع بين البلمرة المشتركة المثالية والمتناوبة أي أنه :

$$0 < r_1 r_2 < 1$$

فكلما قل حاصل ضرب $(r_1.\ r_2)$ عن الواحد الصحيح يزداد الميل إلى السلوك المتناوب، وعندما تكون $(r_1 = r_2 = 0)$ فيحصل هناك تناوب تام في تركيب الكوبوليمر الناتج.

ويمكن ملاحظة هذه الأنواع المختلفة من الحالات إذا أخذنا نظاماً تكون فيه r_2 مساوية للنصف وأن r_1 تتغير قيمها من الصفر الى الإثنين (2-0) وعند دراسة تركيب الكوبوليمر الناتج في هذه الحالات المختلفة. فعندما تكون $(r_1 = 2)$ يظهر السلوك المثالي وكلما قل r1 عن الاثنين يزداد الميل تجاه السلوك المتناوب ويمكن الإستدلال على ذلك من اقتراب قيم r_1r_2 من الصفر

يلاحظ من الشكل (٣) الذي يمثل العلاقة بين F_1 و f_1 عن قيم مختلفة لـ r_1 أن **نقطة تقاطع هذه المنحنيات مع الخط البياني** الذي يعبر عن تساوي قيم F_1 و f_1 تمثل البلمرة المشتركة الآزوتروبية (azeotropic copolymerization). يمكن التوصل الى الظروف التي تحصل عندها البلمرة المشتركة الآزوتروبية من ربط العلاقة التالية مع معادلة البلمرة المشتركة في الظروف الآزوتروبية حيث تكون :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2}$$

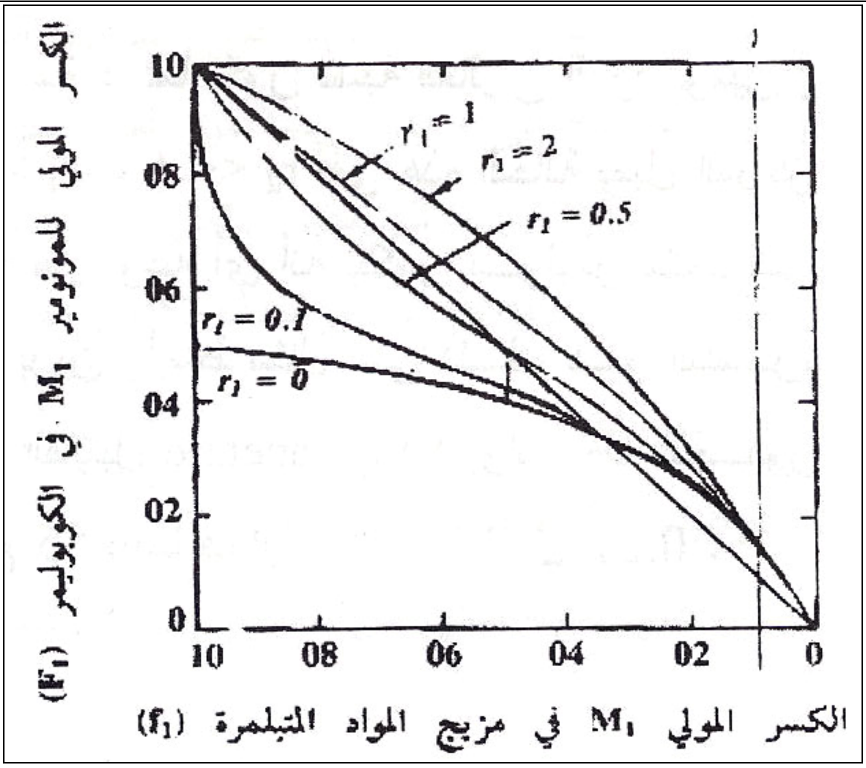
وبربط المعادلتين نحصل على :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

ويمكن كتابة المعادلة بدلالة الكسر المولي كما يلي :

$$f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

وقد تظهر أحياناً حالة خاصة عندما تكون نسبة فعاليتي المونومرين مختلفة اختلافاً كبيراً أي أن : $(r_2 << 1, r1 >> 1)$ ففي هذه الحالة يميل المركز الفعال إلى إضافة مونومر آخر من نوعه أي أنه يتكون بوليمر متجانس (homopolymers) لكلا المونومرين وأبسط مثال على ذلك هو البلمرة المشتركة للستيرين مع خلات الفينيل (vinyl acetate) بواسطة الجذور الحرة إذ أن فعالية الستيرين تبلغ 55 بينما فعالية خلات الفينيل (0.01).



شكل (٣) : بيان اعتماد تركيب الكوبوليمر الناتج (F_1) على مكونات مزيج المواد المتبلمرة (f_1) عند قيم مختلفة لـ r_1 واحتفاظ r_2 بقيمة 0.5

٣) البلمرة المشتركة الكتلية
Block Copolymerization

عندما يكون كلاً من r_1 و r_2 أكبر من الواحد $(1 < r_2, 1 < r_1)$ أي أن $(r_1 r_2 > 1)$ يميل النظام في اتجاه تكوين كوبوليمر بلوكي (block copolymer) أي أن السلسلة البوليمرية تحتوي على كتلتي المونومرين.

وقد درست عدة بوليمرات مشتركة من هذا النوع باستخدام العوامل المساعدة التناسقية، يمكن الحصول على كوبوليمر بلوكي من إضافة المونومرات على التوالي. ويفضل استعمال العوامل المساعدة غير المتجانسة لأن العمر الزمني للسلاسل النامية في البلمرة باستخدام العوامل المساعدة المتجانسة يكون قصيراً جداً. وهنالك حالات شاذة تكون فيها r_1 و r_2 أكبر بكثير من الواحد الصحيح وهذا يؤدي إلى البلمرة المتجانسة (homopolymerization) لكل مونومر لوحده.

تغير تركيب الكوبوليمر مع نسبة التحويل

Variation of Copolymer Composition with Conversion

ثبت أنه عندما يتبلمر أحد المونومرات ويدخل في تركيب الكوبوليمر يحدث هناك اختلاف في نسبة المونومرات المتبقية في مزيج البلمرة **ويميل محتوى المزيج الى وجود زيادة من المونومر الأقل فعالية كلما ازدادت نسبة التحويل ويمكن** ايجاد التركيب الآتي للكوبوليمر بدلالة نسبة التحويل (conversion ratio) وذلك بواسطة تكامل معادلة البلمرة المشتركة.

فلو أخذنا نظاماً يحتوي على M مول من المونومرين اللذين يدخلان في تركيب الكوبوليمر بشكل غير متجانس، وفرضنا بأن الكوبوليمر المتكون يحتوي على نسبة أعلى من المونومر (M_1) نسبة الى كميته في مزيج البلمرة أي أنه $(f_1 < F_1)$، فعندما يتبلمر (dM) مول من المونومر (M_1) وسيبقى في مزيج التفاعل $(M-dM)(f_1-df_1)$ مول من المونومر M_1، أي أن كمية المونومر تمثل التغير في عدد مولات (M_1) قبل وبعد التفاعل كما يلي :

$$Mf_1-(M-dM)(f_1-df_1)=F_1dM$$

وبترتيب هذه المعادلة وإهمال الحدود الحاوية على df_1dM لصغرها نحصل على المعادلة بالشكل الذي يمكن تكاملها كما يلي :

$$\int_{M_o}^{M} \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_o} = \int_{(f_1)_o}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)}$$

حيث أن M_o أو $(f_1)_o$ تمثل القيم الأولية لكل من m و f على التوالي. **تعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسبة التحويل** التي تساوي $(1 - M/M_o)$ وبتكامل المعادلة السابقة والتعويض عن قيم F_1 بما يساويها يمكن الحصول على المعادلة النهائية وهي :

$$1 - \frac{M}{M_o} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_o}\right]^{\alpha} \left[\frac{f_2}{(f_2)_o}\right]^{\beta} \left[\frac{(f_1)_o}{f_1 - \delta}\right]^{y}$$

حيث أن :

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}, \qquad \alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}, \qquad \delta = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)}$$

إيجاد نسبة فعالية المونومر في البلمرة المشتركة

Determination of Monomer Reactivity Ratio Copolymerization

توجد طرق عدة لتعيين نسبة فعالية المونومر في البلمرة المشتركة، وتعتمد معظم هذه الطرق على تعيين تركيب الكوبوليمرات الناتجة عند استخدام نسب مختلفة من المونومرات في مزيج البلمرة، وتشتمل الطرق المستخدمة في تحليل الكوبوليمر ة لتعيين نسبة فعالية المونومر في البلمرة المشتركة، وتعتمد معظم هذه الطرق على تعيين تركيب الكوبوليمرات الناتجة عند استخدام نسب مختلفة من المونومرات في مزيج البلمرة، وتشتمل الطرق المستخدمة في تحليل الكوبوليمر على تحليل العناصر (elemental analysis) والطرق الطيفية (spectroscopic methods) مثل استخدام الأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet) والأشعة تحت الحمراء (infra-red) وطيف الرنين المغناطيسي (nuclear magnetic resonance) وكذلك الطرق المعتمدة على قياس النشاط الإشعاعي عند استخدام مركبات النظائر المشعة.

ويمكن تحضير كوبوليمرات مختلفة باستخدام نسب مختلفة من المونومرات ثم تحلل مكونات الكوبوليمرات الناتجة وتعوض النتائج المستحصل عليها في المعادلة التالية :

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2}\right] r_1$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين الطرف الأيسر من المعادلة السابقة ومعامل r_1 نحصل على خط مستقيم له ميل يمثل r_1 ومقطعه عند المحور الصادي يمثل r_2. كما بين الجدول (٢) قيماً لنسب الفعالية (activity ratio) لبعض المونومرات المهمة صناعياً في البلمرة المشتركة .

جدول (٢)

المونومر M_1	المونومر M_2	r_1	r_2	درجة الحرارة (°C)
أكريلونتريل	١، ٣ – بيوتادايين	0.02	0.3	40
	ميثيل ميثا أكريلات	0.15	1.22	80
	ستيرين	0.04	0.40	60
	خلات الفينيل	4.2	0.05	50
	كلوريد الفينيل	2.7	0.04	60
١، ٣ - بيوتادايين	ميثيل ميثا أكريلات	0.75	0.25	90
	ستيرين	1.35	0.58	50
	كلوريد الفينيل	8.8	0.035	50
ميثيل ميثا أكريلات	ستيرين	0.46	0.52	60
	خلات الفينيل	20	0.015	60
	كلوريد الفينيل	10	0.1	68
ستيرين	خلات الفينيل	55	0.01	60
	كلوريد الفينيل	17	0.02	60
خلات الفينيل	كلوريد الفينيل	0.23	1.68	60

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة
Factors Affecting Free Radical Copolymerization

لا تتأثر البلمرة المشتركة بطبيعة البادئات المستخدمة وطبيعة حدوث مرحلة الإنتهاء، **كما ثبت علمياً أن نسب فعالية المونومرات لا تعتمد على طبيعة وسط التفاعل أي أن قيم r وتركيب الكوبوليمر الناتج لا يتغيران بتغير ظروف البلمرة فيما إذا تمت البلمرة المشتركة بواسطة تقنية بلمرة الكتلة أو في المحاليل أو في العوالق.**

ولقد وجد أنه في حالات خاصة من البلمرة المشتركة في الأوساط المستحلبة أو العالقة بأنها تعطي كوبوليمر يختلف تركيبه عن الكوبوليمر المحضر بطريقة الكتلة أو في المحاليل.

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

من العوامل التـي تـؤثر علـى البلمـرة المشـتركة بواسـطة الجـذور الحرة ما يلي :

١) تأثير درجة الحرارة Effect of Temperature

إن لدرجـة الحـرارة تـأثير ضـئيل علـى نسـب فعاليـة المونـومرات، فقـد وجـد بـأن قـيم r_1 و r_2 للسـتيرين وميثيـل ميثـا أكـريلات هـي 0.52 و 0.46 عنـدما تكـون درجـة حـرارة التفاعـل (60 °C)، وتبلـغ قيمتهـا 0.59 و 0.54 عنـدما تكـون درجـة الحـرارة (131 °C).

٢) تأثير الضغط Effect of Pressure

إن للضـغط تـأثير قليـل نسـبياً علـى نسـب فعاليـة المونـومرات، وبزيـادة الضـغط تصـبح قـيم نسـب الفعاليـة r قريبـة مـن السـلوك المثالي للبلمرة المشتركة، وعند دراسة تأثير الضغط على البلمرة المشـتركة لميثيـل ميثـا أكـريلات والأكريلونتريـل وجـد أن قيمـة حاصـل ضـرب نسـبة الفعاليـة للمونـومرين r_1 r_2 كانـت (0.16) عندما أجريت البلمـرة المشـتركة تحـت الضـغط الجـوي، وبلغـت (0.54) تحـت ضـغط (100 atm) و (0.91) تحـت ضـغط (1000 atm).

العوامل المؤثرة على فعالية المونومرات
في البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

أولاً : ثبات الجذور الحرة من خلال التراكيب الرنينية

إن وجود مجاميع معينة معوضة على الفينيل تزيد من فعالية المونومر تجاه الجذور الحرة. **وقد وجد أن نسبة فعالية المونومر تزداد بزيادة ثبات التراكيب الرنينية للجذر الحر المتكون**. وينتج هذا الثبات بسبب المجاميع المعوضة الآتية والتي تزيد من فعالية المونومرات الفينيلية حسب التسلسل الآتي :

$$C_6H_5- > -CH{=}CH_2 > -CN,\ \ OCR > COOH,\ \ COOR > Cl > OCOR > OR,\ OH$$

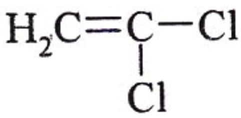
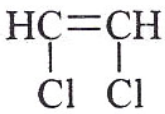
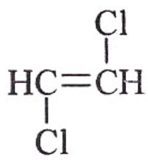
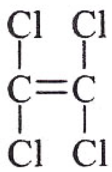
يلاحظ أن المجاميع غير المشبعة تساهم في زيادة ثبات الجذور لحرة أكثر من غيرها وذلك بسبب وجود الكترونات التي تساهم في تزويد المركب بأشكال رنينية جيدة.

ثانياً : تأثير الإعاقة الفراغية Effect of Steric Hindrance

تعتمد السرعة في تفاعلات الجذور الحرة مع المونومرات على عوامل الإعاقة الفراغية الى حد كبير، **ووجد أن السرعة في تفاعلات الإيثيلين الثنائي والثلاثي والرباعي التعويض مع الجذور الحرة تقل بزيادة الإعاقة الفراغية حول آصرة الفينيل.**

ويبين الجدول (٣) سرعة تفاعلات هذه المونموبيرات مع الجذر الحر للستيرين، يلاحظ أن تتراكلورو إيثيلين قليل الفعالية جداً بسبب الإعاقة الفراغية للمجاميع المعوضة الأربعة. بينما كلوريد الفينيليدين أكثرهم فعالية بسبب قلة الإعاقة الفراغية.

جدول (٣) : ثابت سرعة تفاعل بعض المونومرات مع الجذر الحر للبولي ستيرين

المونومر	التركيب الكيميائي	ثابت سرعة تفاعل المونومر مع الجذر الحر للبولي ستيرين
كلوريد الفينيليدين		78
سيز – ١، ٢- ثنائي كلورو إيثيلين.		0.6
ترانس – ١، ٢ – ثنائي كلور إيثيلين		3.9
رباعي كلورو إيثيلين		0.7

ويلاحظ أن تعويض الفينيل بمجاميع ألكيلية يزيد من فعالية المونومر عن طريق زيادة ثبات الفينيل ولكنه في الوقت نفسه يقلل من الفعالية بسبب الإعاقة الفراغية. فعند اختيار المونومر المناسب يجب أن يؤخذ بنظر الإعتبار التأثيرين المتعاكسين على الثبوتية والناتجتين عن تعويض بعض المجاميع الخاصة على الفينيل.

البلمرة المشتركة الأيونية
Ionic Copolymerization

الفرق بين البلمرة المشتركة الأيونية والبلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

تختلف البلمرة المشتركة الأيونية (كاتيونية وأنيونية) عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة في عدد من الاعتبارات منها :

١) إن عدد الكومونومرات (comonomers) التي تتبلمر أيونياً **محدود نسبياً** لأن :

- الكومونومرات التي تتبلمر كاتيونياً يجب أن تحتوي على مجاميع واهبة للإلكترونات في المواقع المناسبة للجزيئة.
- **بينما يجب أن تحتوي الكومونومرات التي تتبلمر أنيونياً على مجاميع ساحبة للإلكترونات** في مواقع مناسبة من الجزيئة.

٢) تميل البلمرة المشتركة الأيونية بشكل عام باتجاه السلوك المثالي (ideal copolymerization) أي أن ($r_1 \times r_2 \approx 1$) تكون عادة قريبة من الواحد الصحيح وهذا يعني أن فعالية المونومرين تجاه المراكز الفعالة النامية تكون متقاربة نسبياً.

٣) تعتمد نسبة فعالية المونومرات (r) على نوع البادئات المستخدمة ووسط التفاعل ودرجة الحرارة، وبذلك تختلف كلياً عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة.

البلمرة المشتركة الأنيونية
Anionic Copolymerization

تعتمد فعالية المونومر في البلمرة المشتركة الأنيونية على طبيعة المجموعة المعوضة كما في البلمرة المشتركة الكاتيونية **فتزداد فعالية المونومر بازدياد قوة المجموعة المعوضة في سحب الإلكترونات والتي بدورها تزيد من ثبات التراكيب الرنينية للكاربانيون (carbanion) المتكون**. وعلى ضوء ذلك يمكن ترتيب مثل هذه المجاميع المعوضة حسب فعاليتها كما يلي :

$$-CN > -COOR > -C_6H_5 \approx -CH{=}CH_2 > -H$$

أما المونومرات الحاوية على مجاميع واهبة للإلكترونات فلا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الأنيونية. وتتأثر البلمرة

المشتركة الأنيونية بنفس العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الكاتيونية مثل درجة الحرارة والإعاقة الفراغية وقطبية المذيب وطبيعة العامل المساعد المستخدم والأيون الموجب المرافق.

البلمرة المشتركة الكاتيونية
Cationic Copolymerization

العوامل لمؤثرة على فاعلية المونومرات في البلمرة الكاتيونية

تعتمد فاعلية المونومرات في البلمرة الكاتيونية على :

- طبيعة المجموعة المعوضة
- مدى مساهمتها في زيادة الكثافة الإلكترونية (Electron Density) عند الرابطة المزدوجة
- مدى قابليتها لزيادة ثبات أيون الكربونيوم الناتج بواسطة الرنين.
- ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم ومدى قطبيته وطبيعة الأيون المرافق ودرجة الحرارة.

ويمكن ترتيب أهم المونومرات التجارية القادرة على البلمرة المشتركة الكاتيونية حسب فعاليتها على النحو التالي :

ايثرات الفينيل Vinyl Ethers > لأيزوبيوتيلين > الستيرين = أيزوبرين

من ناحية أخرى وجد أن المونومرات التي تحتوي على مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل الأكريلونتريل وكلوريد الفينيل لا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الكاتيونية. أما بالنسبة للإعاقة الفراغية فإنها لا تختلف عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة إذ تقل فعالية المونومرات بازدياد الإعاقة الفراغية للمونومر.

الفصل الحادي عشر

عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزيئي للبوليمرات

Polymerization Conditions and Molecular Weights of Polymers

الفصل الحادي عشر

عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزيئي للبوليمرات

Polymerization Conditions and Molecular Weights of Polymers

يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة الى نوعين رئيسيين هما :

١) البلمرة المتجانسة (homogeneous polymerization)

٢) البلمرة غير المتجانسة (heterogeneous polymerization)

أولاً : البلمرة المتجانسة

Homogeneous Polymerization

تتم عملية البلمرة عادة في وسط متجانس واحد كالسائل أو الصلب أو الغاز، والطوران الأخيران (الصلب والغاز) يعتبران ذو أهمية محدودة على النطاق الصناعي.

تشتمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين أساسيتين هما :

بلمرة الكتلة وبلمرة المحاليل.

أ) بلمرة الكتلة (bulk polymerization)

تتلخص هذه العملية بتسخين المونومر الذي يكون عادة بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة (initiators)، ثم يسخن المونومر إلى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج في

حمـام مثبـت لدرجـة الحـرارة إلـى أن تحـدث البلمـرة بالسـرعة المطلوبة، فيتحول المونومر إلى بوليمر.

إن بلمرة الكتلة تلائم المونـومرات التـي تكون بوليمراتها ذائبـة فـي مونومراتهـا كمـا هـو الحـال فـي تحضـير البـولي سـتيرين والبولي (ميثيل ميثا أكريلات) وغيرهما، من أمثلة ذلك : تحضير بـولي (كلوريـد الفينايـل) وبـولي (كلوريـد الفينيليـدين) وبـولي (أكريلونتريـل) وبـولي (كلـوروزاي فلـورو إيثيلـين) حيـث أنهـا جميعاً لا تذوب في مونومراتها.

إن بلمرة الكتلة ملائمـة لتحضير البـوليمرات التكثيفيـة أكثر من البـوليمرات ذات النمـو المتسلسـل وذلـك لأن تفـاعلات الإضـافة بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة (exothermic) أكثر من تفاعلات التكثيف (condensation reactions)، وبالتـالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة في البوليمرات التكثيفية.

ب) بلمرة المحاليل Solution Polymerization

إن هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونـومرات الفينيل وذلك لسـهولة التبريـد وانتقـال الحـرارة المتولـدة فـي مـزيج البلمـرة إلـى الوسـط المبـرد (cooling medium)، كمـا أن البـوليمر المتكـون مـن عملية البلمرة يذوب في المذيب ويكون المحلول النـاتج ذو لزوجـة متوسـطة تسـمح بالتحريـك وسـهل التبريـد، **وتعـد هـذه الطريقـة**

مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب

مثال ذلك

بعض البوليمرات المستخدمة في صناعة الأصباغ واللواصق (adhesives) ومواد الطلاء (coatings) أو إضافات للأصباغ (dye additives)، **أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها إلى بوليمرات أخرى**، مثال ذلك محلول البولي (خلات الفينيل) (poly(vinyl acetate) الذي يمكن تحويله إلى بولي (كحول الفينيل)(poly (viny alcohol).

يجب اختيار المذيب المناسب عند البلمرة في المحاليل بحيث :

- لا يشترك المحلول في التفاعل
- يكون رخيص الثمن
- غير سام
- ثابت كيميائياً.
- معتدلة درجة غليانه.
- أن يكون مذيباً مناسباً لكل من البوليمر والمونومر والبادئ (initiator).

ثانياً : البلمرة غير المتجانسة
Heterogeneous Polymerization

تتضمن هذه البلمرة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة فقد يكون المونومر في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة.

وتشمل البلمرة غير المتجانسة على تقنيات عدة أهما ما يلي

أ) البلمرة في العوالق Suspension Polymerization

يقصد بالبلمرة في العوالق، البلمرة التي تجري في الوسط المائي. يكون فيها المونومر منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة (droplets) وبذلك فإن المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وإنما عالقاً (suspension). أما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي. وفي هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً في المونومر داخل القطيرة الواحدة، فتسلك كل قطيرة مونومر وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها.

إن البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح، ثم يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق، وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة

لتصنيع البوليمرات. وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من البلاستيكات وعلى نطاق تجاري منها البولي ستيرين، وبولي (ميثيل ميثا أكريلات)، وبولي (كلوريد الفينيل)، وبولي (كلوريد الفينيليدين) (poly (vinylidine chloride) وبولي (أكريلونتريل) (poly (acrylonitrile)

ب) البلمرة في المستحلبات Emulsion Polymerization

تشبه البلمرة في المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للإنتشار (dispersion medium)، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة. **يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء**، مثال ذلك : بيرسلفات الأمونيوم (ammonium persulphate) وبعض مركبات الآزو وغيرها، ويحتوي الوسط المائي على مادة مستحلبة (emulsifying-agent) وتكون عادة محلولاً صابونياً.

ووجد أن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية (micelles) مختلفة الحجوم. وتكون نهايتها المحبة للماء (hydrophilic) إلى الخارج، ونهايتها الرافضة (الكارهة) للماء (hydrophobic) إلى الداخل.

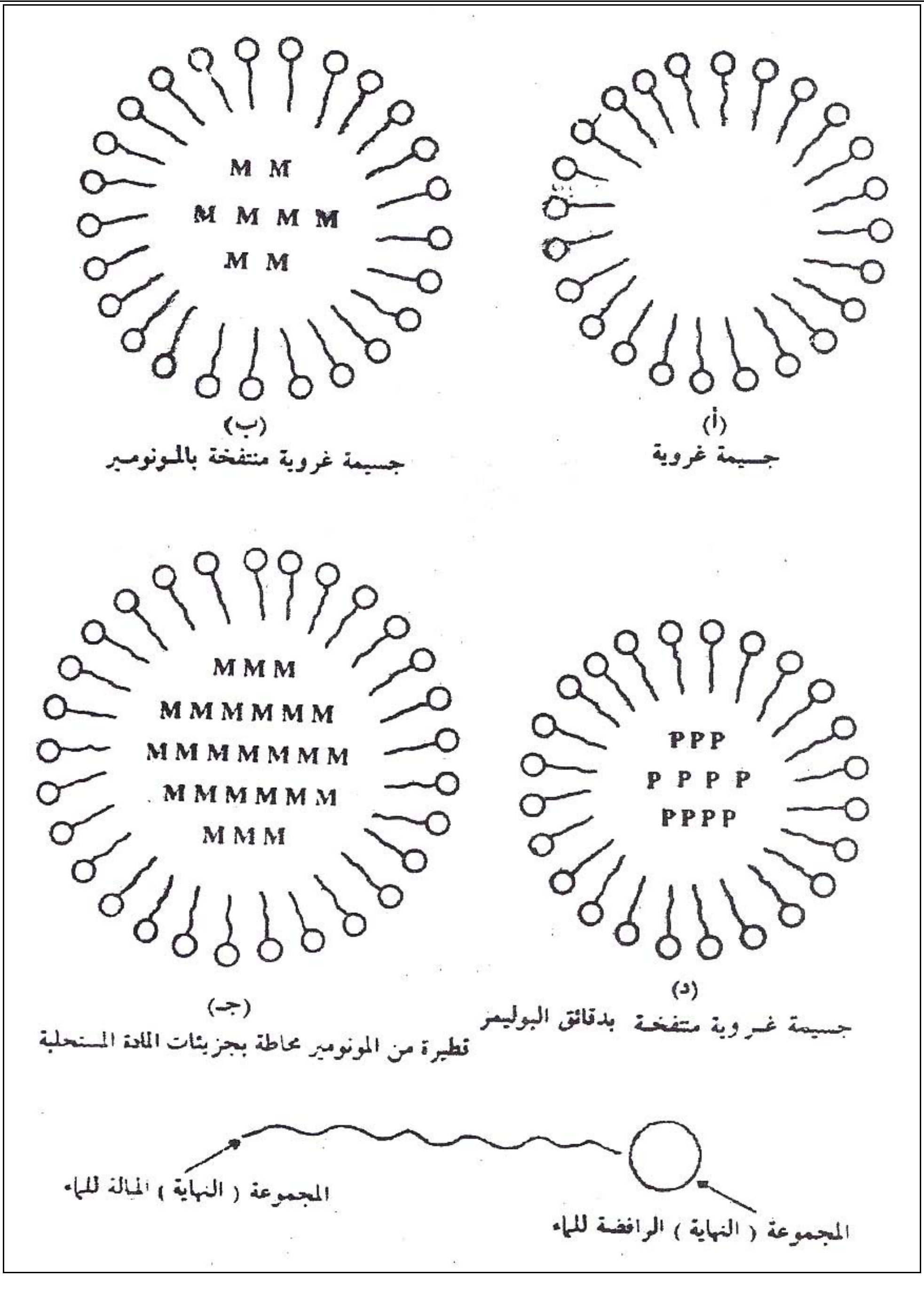
هناك أنواع مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون أيونية مثل :

١) كبريتات الألكيل

٢) كبريتات الأريل (alkyl aryl sulphate)

٣) الفوسفات.

وتعد بعضها من المركبات المألوفة كمواد صابونية مثل كبريتات لوريل الصوديوم.



شكل (١) : أشكال تخطيطية تمثل البلمرة في الوسط المستحلب

تستخدم هذه الطريقة لتحضير العديد من بوليمرات الفينيل (vinyl polymers) على النطاق الصناعي بواسطة الجذور الحرة كالبولي ستيرين، وبولي (كلوريد الفينيل) والمطاط الصناعي المعروف باسم مطاط الستيرين – بيوتادايين (styrene-butadiene rubber (SBR).

ج) البلمرة بين سطحي محلولين
Interfacial Polymerization

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البوليمرات التكثفية كما في تحضير البولي أسترات، والبولي أميدات، والبولي كربونات. **ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات عند درجات حرارة** عادية إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الأحماض(halides) مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل أو مع المركبات الثنائية الأمين، لتكوين البولي أسترات والبولي أميدات على التوالي.

طريقة البلمرة بين سطحي محلولين :

تتم هذه البلمرة عادة بين مونومرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر وغير قابلين للامتزاج (immiscible) بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدمين لإذابة المونومرين كأن يكون أحدهما وسطاً مائياً والآخر مذيب عضوي. فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين.

د) البلمرة في الطور الغازي

Gas Phase Polymerization

إن هذه الطريقة قليلة الإستخدام في البلمرة، وتتلخص بإمرار المونومر أو المونومر الغاز إلى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار أشعة فوق بنفسجية فيتكون البوليمر حالاً مكوناً ضباباً لا يلبث أن يترسب. ويمكن استعمال الطريقة هذه لبلمرة المونومرات المحتوية على مجموعة الفينيل مثل كلوريد الفينيل أو الإيثيلين.

هـ) البلمرة الترسيبية
Precipitation Polymerization

وهي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل أو بلمرة الكتلة. إن البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب في المونومر أو في المذيب. وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحياناً بعض السلاسل المستمرة في النمو بعد الترسب نظراً لاحتمال الضعيف لانتهائها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة. من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستيرين في الكحولات والميثيل ميثا أكريلات في الماء، وتحدث هذه العملية أثناء بلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل أو لكلوريد الفينيليدين حيث يترسب البوليمر الناتج بسبب عدم ذوبانه في المونومر.

ثانياً : الوزن الجزيئي للبوليمرات

إن مفهوم الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية، **وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين في أطوالها أي أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي، ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية (average molecular weights) وليس وزن جزيئي مطلق.**

إن استخدام أجهزة مطياف الكتلة (mass-spectrometry) تكون مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً، وإن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التي تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة (volatile) في درجات حرارية مناسبة **وعليه فإن استعمالها في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة.**

طرق تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات

وتستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق وأجهزة عديدة مثل :

- الأزموميترات (osmometers)
- والطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء (light scattering)
- وقياس اللزوجة (viscometry)
- والطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية (ultracentrifugation).

ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر.

أنواع الأوزان الجزيئية للبوليمرات :

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

- أبسطها وأكثرها تداولاً هو **المعروف بالمعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر** (number average (molecular weight)ويرمز له بـ ($\bar{M}_n$) . **ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها.**
- **أما النوع الثاني من الأوزان الجزيئية** للبوليمرات فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها **ويسمى هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي.** ($\bar{M}_w$) weight average molecular
- **وهناك نوع ثالث من الوزن الجزيئي يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر**، ولذلك يسمى أحياناً **بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي** (viscosity average molecular weight) وهو أكثر دلالة على الوزن الحقيقي من ($\bar{M}_n$) ويرمز له بالرمز ($\bar{M}_v$).

إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها، الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب (colligative properties) :

١) انخفاض درجة التجمد

٢) ارتفاع درجة الغليان

٣) الضغط الأزموزي

وتستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي $\left(\bar{M}_n\right)$ لأن هذه الطرق تعتمد أساساً على حساب عدد السلاسل البوليمرية فئة كل وزن جزيئي أي أن $\left(\bar{M}_n\right)$ هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية :

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن :

N_i : هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i

أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء (light scattering) أو على قوة الطرد المركزية (ultracentrifugation) في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر

فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي ($\bar{M}_w$) وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها.

ويمكن التعبير عن هذا النوع من الوزن الجزيئي بالتعبير الرياضي التالي :

$$\bar{M}_w = \sum W_i \; M_i$$

حيث أن :

W_i : يمثل الكسر الوزني (weight fraction) للجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i نسبة إلى الوزن الكلي للجزيئات.

ويمكن التعبير عن $\bar{M}_w$ بالتعويض عن قيمة W_i التي تساوي :

$$W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i \; M_i}$$

وبالتالي فإن $\left(\bar{M}_w\right)$:

$$\because W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i \; M_i}$$

$$\because \bar{M}_w = \sum W_i \; M_i$$

$$\Rightarrow \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i \; M_i}{\sum N_i \; M_i} = \frac{\sum N_i \; M_i^2}{\sum N_i \; M_i}$$

أما المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي $(\bar{M}_v)$، فيعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضياً كما يلي :

$$\bar{M}_v = \left(\sum W_i N_i^a\right)^{1/a}$$

حيث أن :

W_i : يمثل الكسر الوزني.

a : ثابت يتراوح قيمته بين (0.9 – 0.5).

وبالتعويض عن(W_i) في المعادلة $\left(\bar{M}_v = \left(\sum W_i N_i^a\right)^{1/a}\right)$ بالقيمة $\left(W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i\ M_i}\right)$ نحصل على :

$$\because W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i\ M_i}$$

$$\because \bar{M}_v = \left(\sum W_i N_i^a\right)^{1/a}$$

$$\Rightarrow \bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i\ M_i}\right)^{1/a}$$

وعندما تصبح (a = 1) يصبح عندئذ المعدل اللزوجي $(\bar{M}_v)$ مساوياً للمعدل الوزني $(\bar{M}_w)$.

لذا فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوجي $(\bar{M}_v)$ **يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي** $(\bar{M}_w)$.

وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي : $(\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w)$.

ويسمى المعدل العددي $\bar{M}_n$ للوزن الجزيئي في بعض **الأحيان بالمعدل الحسابي.**

وتسمى النسبة $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)$ بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر .molecular weight distribution ratio (MWDR)

أما عندما يكون البوليمر ضيق الانتشار (narrow distribution) أي أن السلاسل البوليمرية متقاربة في الأطوال فعندئذ تصبح النسبة $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)$ قريبة من الواحد وتصبح قيم $(\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w)$ متساوية تقريباً.

التعيين الكمي للمجاميع النهائية في السلاسل البوليمرية
End Group Analysis

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي $\left(\bar{M}_n\right)$ للبوليمرات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع كيميائية قابلة للتحليل الكمي بطرق كيميائية أو فيزيائية مناسبة وإن معظم طرق التحليل المتوفرة حالياً تقتصر على تعيين الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً أي أقل من (25,000)، وذلك لأن تركيز المجاميع النهائية في البوليمرات العالية الوزن الجزيئي يكون قليل نسبياً الأمر الذي يصعب تحليله كمياً بدقة.

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي للبولي أسترات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع الكربوكسيل والهيدروكسيل القابلتان للتحليل الكمي بواسطة المعايرة (titration) وذلك كما يلي :

- وزن كمية من البوليمر وإذابته في مذيب مناسب قابل للإمتزاج بالماء مثل الأسيتون أو الفيوران المهدرج
- ثم معايرة المحلول بمحلول قياسي (standard solution) لقاعدة مناسبة مثل هيدروكسيد الصوديوم باستخدام الفينولفثالين كدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل. وبذلك يمكن تعيين عدد الملي مكافئات (milliequivalents) للكربوكسيل في وزن معين من البوليمر.

أما عدد الملي مكافئات من الهيدروكسيل فيمكن تعيينها بتفاعل الأستلة Acetylation للبوليمر وذلك كما يلي :

- مفاعلة كمية معلومة من حامض الخليك اللامائي مع وزن معين للبولي أستر
- ثم تعيين كمية حامض الخليك المتحررة من التفاعل بالمعايرة مع قاعدة عيارية.

إن كمية القاعدة اللازمة لمعادلة حمض الخليك المتحرر تكون مكافئة لمجاميع الهيدروكسيل في البوليمر، ومن هذه النتائج يمكن حساب المعدل العددي $(\bar{M}_n)$ بالشكل الآتي :

$$\text{number of moles of Polymers/garm} = \frac{\text{number of mequivalents of carboxyl} + \text{number of mequivalents of hydroxyl}}{\text{Weight of Polymer in grams} \times 2 \times 1000}$$

وبالتالي فإن المعدل العددي للوزن الجزيئي $(\bar{M}_n)$ يساوي :

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\text{Number of moles of Polymers / gram}}$$

ويمكن تعيين مجاميع فعالة أخرى بطريقة المعايرة كمجاميع الأمينو في البولي أميدات، ومجاميع الإيبوكسي (epoxy groups) في راتنجات الإيبوكسي (epoxy resin) وغيرها. كما يمكن تعيين المجاميع النهائية في سلاسل البوليمر بالطرق الطيفية

(spectroscopy) أيضـاً، مثـل تعيـين مجـاميع الهيدروكسيل أو الـروابط المزدوجـة أو مجـاميع الكربوكسـيل بواسـطة أطيـاف الأشـعة تحـت الحمـراء كمـا يمكـن الإسـتعانة بقيـاس النشـاط الإشعاعي وتحليل العناصر (elemental analysis) فـي تعيين المجاميع النهائية في سلاسل بوليمرية خاصة.

تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي $(\bar{M}_w)$

Determination Weight Average Molecular Weight

تعتمد طرق قياس المعدل الوزني للوزن الجزئي على كتل الجزيئات وليس على عدد الجزيئات، فالجزيئات الكبيرة تكون لها التأثير الجوهري على الوزن الجزيئي، أما الجزيئات الصغيرة فيكون تأثيرها قليل جداً على هذا النوع من الوزن الجزيئي.

أولاً : قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي بواسطة تشتت الضوء

Determination of $(\bar{M}_w)$ by Light Scattering

تعتمد هذه الطريقة على فقدان الإشعاع الضوئي جزءاً من طاقته بسبب الامتصاص (absorption) أثناء مروره عبر المذيب أو المحلول وتتحول هذه الطاقة الممتصة إلى حرارة، إضافة إلى ذلك فإن الضوء المار يعاني تشتتاً بسبب عدم التجانس الذي يحدث لمحلول البوليمر ويعتمد مقدار تشتت الضوء على عدة عوامل منها تركيز المحلول واستقطابية الجزيئات المشتتة للضوء نسبة إلى جزيئات المذيب وحجم الجزيئات المشتتة للضوء. يتناسب تشتت الضوء مع مربع سرعة التردد الإلكتروني (amplitude of electron vibration) للجزيئات.

ومن ناحية أخرى يعتمد قياس معامل الإنكسار على تركيز المحلول وسعة التردد الإلكتروني وعليه يمكن استنتاج معامل السعة (amplitude factor) بالربط بين المعادلات المعتمدة على تشتت الضوء ومعامل الانكسار، حيث يمكن التعبير عن سعة (amplitude) الضوء المتشتت كما يلي :

$$t = H_c\, M_w$$

حيث أن :

H : ثابت التناسب الذي يعود الى تغيير معامل الإنكسار (n) مع التركيز (c) ويساوي :

$$H = \frac{32\,\pi^3 n_o^2 \left(dn/dc\right)^2}{3\,\lambda^4\; N_o}$$

حيث :

T : مقدار التعكر (turbidity) الناجم عن الضوء المتشتت.

λ : الطول الموجي للضوء الساقط

N_o : عدد أفوجادرو (Avogadros' number)

dn/dc : تغيير معامل الإنكسار مع التركيز.

ثانياً : قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي $(\bar{M}_w)$ بالطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية الخارقة

Determination of $(\bar{M}_n)$ by Ultracentrifugation

تعتمد هذه الطريقة على القاعدة التي تقول بأن الجزيئات البوليمرية تحت تأثير القوى المركزية تتوزع حسب وزنها الجزيئي بالاتجاه العمودي على محور الدوران، أي أن تحدث حالة اتزان بين الحركة البراونية (brownianmotion) ومجال القوى المركزية ويسمى هذا الانتشار أو التوزيع للجزيئات بالتركيد (sedimentation) وأن سرعة التركيد تتناسب مع الوزن الجزيئي.

ولقد وجد في هذه الطريقة يتم قياس تركيز محلول البوليمر باستمرار بواسطة قياس معامل الإنكسار أو بالطرق الضوئية.

وهذه الطريقة لتعيين المعدل الوزني $(\bar{M}_w)$ تعتمد على تشغيل جهاز السنترفيوج (centrifuge) بسرعة عالية نسبياً (أي بحدود 70,000 دورة في الدقيقة) ثم ربط العلاقة بين سرعة التركيد ومعدل الوزن الجزيئي تسمى هذه الطريقة بطريقة سرعة التركيد (sedimentation velocity method). وتتغير

سرعة التركيد بدلالة ثابت التركيد (S) الذي يعتمد على كتلة الدقائق بواسطة العلاقة التالية :

$$S = \frac{1}{W^2 r}\frac{dr}{dt} = \frac{m\left(1 - \bar{v}\rho\right)}{f}$$

حيث أن :

M : كتلة الجزيئة

f : يمثل معامل الاحتكاك (frictional coefficient).

بالنسبة للبوليمرات الحلزونية (coiled polymers) توجد هنالك علاقة بين f ومعامل الانتشار (diffusion coefficient) عند التخفيف اللانهائي (infinite dilution) :

$$D = \frac{KT}{f}$$

عندئذ يمكن حساب $\left(\bar{M}_w\right)$ من المعادلة التالية :

$$\frac{D}{S} = \frac{RT}{\bar{M}w\left(1 - \bar{v}\rho\right)}$$

تعتبر هذه الطريقة أكثر ملائمة لتعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي بالنسبة للبوليمرات الطبيعية الأحادية الإنتشار مثل البروتينات وتعطى هذه الطريقة إضافة الى قيم $\left(\bar{M}_w\right)$ معلومات مفيدة عن انتشار الوزن الجزيئي.

تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي $(\bar{M}_v)$

Determination of Viscosity Average Molecular Weight

يقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الانسياب (flow resistance) لجزيئات السائل من قبل بعضها البعض. نظراً لكون لزوجة المحاليل البوليمرية المخففة عالية نسبياً مقارنة بلزوجة محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة فقد استغلت هذه الخاصية في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات. ويسمى الوزن الجزيئي الناتج من هذه الطريقة بمعدل الوزن الجزيئي اللزوجي viscosity average molecular weight $(\bar{M}_w)$. إن هذه الطريقة في قياس الوزن الجزيئي هي نسبية (relative) إذ **أنهما تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرقه كمية معينة من المحلول للانسياب خلال أنبوب شعري** (t) (capillary tube) **نسبة إلى الوزن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب (t_0) في نفس درجة الحرارة**. وهناك تعابير متعددة تستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول أهمها :

١) اللزوجة النسبية (η_{rel}) : $\frac{t}{t_o}$

٢) اللزوجة النوعية (η_{sp}) : $\frac{t}{t_o} - 1 = \frac{t^{\oplus} t_o}{t_o}$

٣) اللزوجة المختزلة (η_{red}) : $\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{t - t_o}{t_o c}$

٤) العدد اللزوجي اللوغاريتمي : $\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$

٥) اللزوجة الجوهرية $[\eta]$: $\left(\frac{t - t_o}{t_o c}\right)_{c \longrightarrow 0}$

حيث أن :

t_o : هو الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المذيب

t : الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المحلول ذي التركيز c

ويتم قياس الوزن الجزيئي بهذه الطريقة بقياس الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المحلول ذو تراكيز مختلفة وذلك بتخفيف المحلول بإضافة كميات معينة من المذيب ومزج المحلول جيداً في الجهاز.

وما يجب أن تجرى هذه القياسات عندما يكون الجهاز مغموراً في حمام ذي درجة حرارية ثابتة $(\pm 0.01\ ^{\circ}C)$. وبرسم العلاقة البيانية بين اللزوجة المختزلة (η_{red}) والتركيز يمكن الحصول على علاقة بيانية. عندما تكون $(c = 0)$ نحصل على قيمة للزوجة الجوهرية $[\eta]$، ويمكن حساب الوزن الجزيئي للبوليمر من اللزوجة المحددة باستخدام معادلة مارك – هوينك (Mark – Huink)

$$[\eta] = K\,M^{a}$$

حيث أن :

A و K : ثوابت تعتمد على طبيعة البوليمر والمذيب ودرجة الحرارة ويعبر عنها عادة بشكل أكثر عملياً كما يلي :

$$[\eta] = K\,M^{a}$$

$$\log[\eta] = \log\left(K\,M^{a}\right)$$

$$\log[\eta] = \log K + \log M^{a}$$

$$\Rightarrow \log[\eta] = \log K + a \log \bar{M}_{v}$$

ويبين (جدول ١) قيم الثوابت a و K لبعض البوليمرات المهمة صناعياً.

جدول (١) : قيم الثوابت K و a لمعادلة مارك – هوينك لبعض البوليمرات

البوليمر	المذيب	درجة الحرارة (°C)	$K \times 10^4$	a
بولي (أكريلونتريل)	داي ميثيل فورماسيد (DMF)	25	2.4	0.75
نايلون-6	ميتا – كريسول	25	32	2.6
بولي (ايسوبيوتيلين)	سايكلوهكسان	30	0.62	0.70
بولي (ميثيل ميثا أكريلات)	أسيتون	25	0.75	0.70
	بنزين	25	0.55	0.76
	كلوروفورم	20	0.60	0.79
بولي ستيرين	بنزين	25	0.20	0.74
	تولوين	25	1.7	0.69
بولي (خلات الفينيل)	أسيتون	25	2.1	0.68

الفصل الثاني عشر
أنظمة تحضير البوليمرات

الفصل الثاني عشر
أنظمة تحضير البوليمرات

عند تصنيع البوليمرات من مونومراتها فإن صفات البوليمر الناتج يعتمد على التفاعل الكيميائي المستخدم كذلك يعتمد على النظام الذي أجري به تفاعل البلمرة.

وتصنف الأنظمة التي تجرى بها تفاعلات البلمرة إلى نوعين رئيسيين :

١) نظام البلمرة المتجانس Homogeneous

وفي هذا النظام تكون المتفاعلات مخلوطة تماماً مع بعضها بحيث لا يكون هماك غير صنف واحد (one phase) ويدخل في هذا النظام عمليتي البلمرة :

أ) بلمرة المونومر الخالص Bulk Polymerization

ويتكون خليط التفاعل من المونومر النقي (مذاباً فيه العامل الحفاز) ويشترط أن يكون البوليمر الناتج قابلاً للذوبان في المونومر الموجود.

ب) البلمرة في المحلول Solution Polymerization

ويتكون خليط التفاعل من محلول متجانس من المونومر في المذيب العضوي وكما يتوقع كذلك أن يكون البوليمر الناتج قابلاً للذوبان في هذا المذيب.

٢) نظام البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous

ويتكون خليط التفاعل في هذا النظام من صنفين أو أكثر ويشتمل على عمليات البلمرة الآتية :

أ) بلمرة المونومر في صورة غازية (gas phase polymerization)

ب) بلمرة المونومر الخالص ولكن مع ترسيب البوليمر (bulk polymerization).

ج) بلمرة المعلق (suspension polymerization).

د) بلمرة المستحلب (emulsion polymerization).

أولاً : نظام البلمرة المتجانس Homogeneous

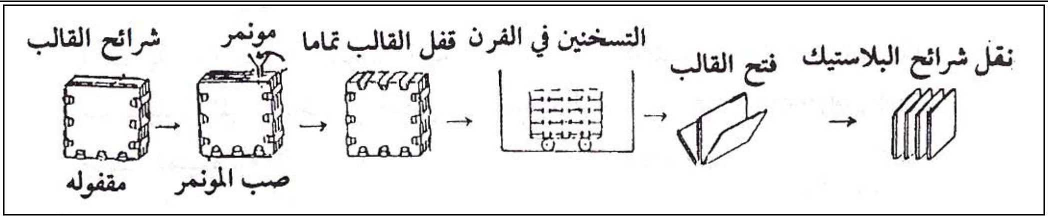
أ) بلمرة المونومر الخالص Bulk Polymerization

تبدأ عملية البلمرة وخليط التفاعل لا يحتوي إلا على المونومر الخالص مذاباً به العامل الحفاز. وخلال عملية البلمرة يتم تحويل المونومر إلى البوليمر تدريجياً والذب بدوره يذوب في المونومر بحيث ينتهي التفاعل بالحصول على كتلة البوليمر المتوقعة.

وتفاعل البلمرة عموماً تفاعل طارد للحرارة وبالتالي فإن نظام المونومر الخالص عملية نظام طاردة للحرارة (exothermic) لذلك فإن لزوجة خليط التفاعل خلال عملية البلمرة يجب أن لا تكون كبيرة حتى يمكن لحرارة التفاعل من التسرب من خليط التفاعل بدون التسبب في إتلاف البوليمر المتكون حيث يمكن أن تتسبب هذه الحرارة في تكسير روابط البوليمر وربما في تشكيله بشكل تركيبي آخر غير الشكل المتوقع. ولذلك فإن نظام بلمرة المونومر الخالص يناسب إجراء عمليات بلمرة التكثيف حيث يمكن تقليب خليط التفاعل/ وإخراج فقاقيع المنتجات الثانوية وذلك لأن بوليمرات التكثيف لها أوزان جزيئية منخفضة نسبياً وبالتالي تكون لزوجتها منخفضة. ولكن في حالة البلمرة بالإضافة المونومرات الفينيل فإنه يكون من الصعوبة بمكان استخدام نظام المونومر الخالص لأن معدل التفاعل السلسلي في هذه الحالة معدل سريع جداً مما يؤدي إلى بوليمرات لها أوزان جزيئية عالية في فترة قصيرة. وهذا بدوره يرفع درجة لزوجة خليط التفاعل تصل إلى ((10^6 Poise) وتمنع بذلك تسريب حرارة التفاعل الكبيرة. والتي تصل من (kcal 21 – 10). ولذلك فإن نظام بلمرة المونومر الخالص لا يستخدم في حالة بلمرة الإضاقة إلا في حالات تحضير منتجات بلاستيك في

صورتها المشكلة الأخيرة مثل تغليف الأسلاك الكهربية ومثل تحضير ألواح زجاج البولي ميثيل ميثا أكريلات، حيث تتم بلمرة المونومر وخليط التفاعل في قالب الصب النهائي للشكل المطلوب.

انظر شكل (١).



شكل (١) : بلمرة المونومر الخالص في تحضير شرائح زجاج البولي ميثيل ميثا أكريلات

إجراءات التغلب على مشكلة تسرب الحرارة في نظام لبلمرة المونومر الخاص

١) إنتاج البوليمر في صورة لوح رقيق (مثل انتاج ألواح الزجاج) وذلك بإجراء البلمرة في قالب مخصص لهذا (انظر شكل ١).

ونظراً لقلة سمك اللوح فإن الحرارة يمكنها أن تتسرب من خلال هذا السمك الرقيق (أقصى سمك يسمح فيه بالصب يصل إلى ثلاثة أرباع البوصة).

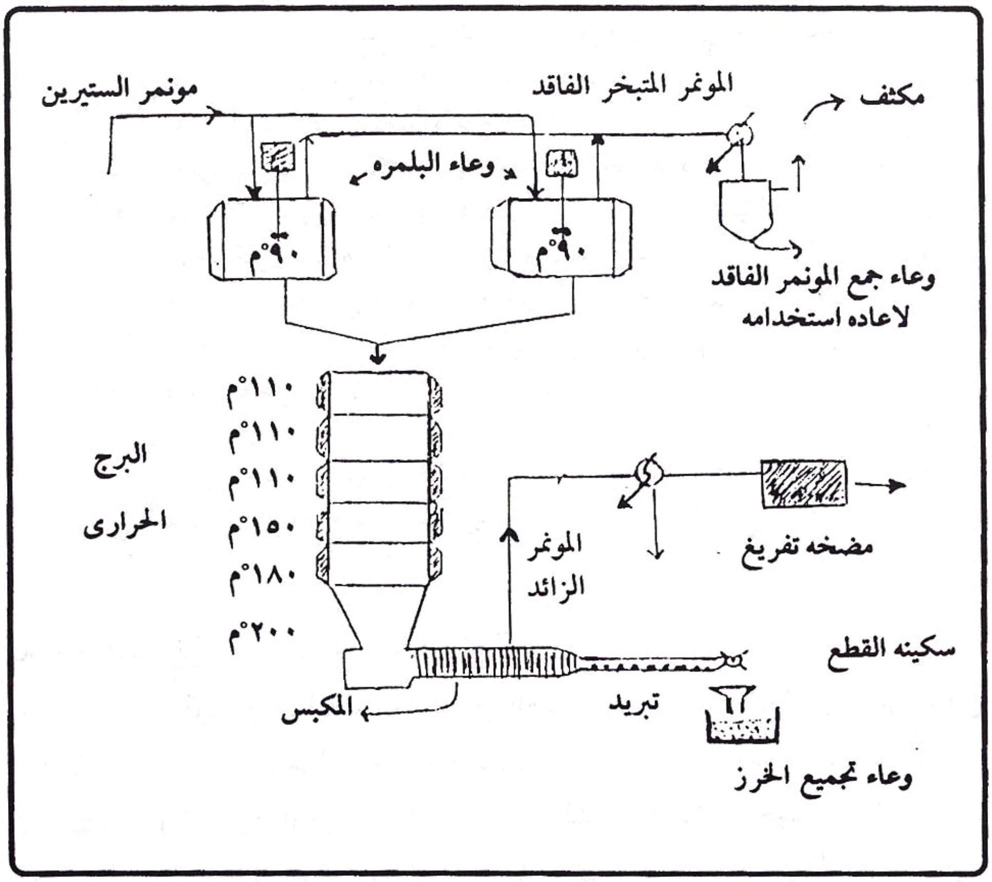
٢) الإحتفاظ بمعدل تفاعل منخفض ويتم ذلك : إما (أ) بخفض درجة الحرارة. ب) أو بخفض تركيز العامل المنشط ونتيجة لذلك فإن الفترة الزمنية التي يحصل فيها على لوح زجاجي بالسمك المشار اليه تصل من ٣٠ إلى ١٠٠ ساعة، ودرجة الحرارة ترتفع تدريجياً مع استهلاك المونومر (وطبعاً طول الوقت اللازم لإتمام العملية يعتبر عيباً بالنسبة لاقتصاديات الإنتاج الصناعي).

٣) بدء البلمرة ليس بالمونومر ولكن بجزيئات بوليمر بادئة (صغيرة في وزنها الجزيئي) تكون في صورة سائل ثقيل القوام (viscous) ويعتبر هذا السائل محلولاً للبوليمر الأولى في المونومر. ويمكن تحضير هذا السائل بطريقتين، إما إذابة بوليمر في المونومر، أو بدء عملية المونومر الخالص في وعاء منفصل ثم نقله إلى لوح الصب. وبدء البلمرة بهذا السائل يعني أن جزءاً من عملية تحول المونومر إلى البوليمر قد تم ولذلك يخلصنا من جزء من حرارة التفاعل ويسرع من عملية البلمرة.

٤) إجراء عملية بلمرة المونومر الخالص بعملية مستمرة (continuous process) مع تعرض البلمرة إلى سطوح كبيرة لتسريب الحرارة.

العملية المستمرة لبلمرة المونومر الخالص في الصناعة

أصبحت هذه العملية عملية هامة جداً في الصناعة لأنه أمكن بها انتاج بوليمرات من مشتقات الفينيل وتجهيزها في صورة (خرز) لاستخدامها فيما بعد لعمليات تشكيل البلاستيك. وتظهر أجزاء العملية الصناعية في الشكل (٢).



شكل (٢) : الطريقة المستمرة لبلمرة الستيرين بطريقة المونومر الخالص

حيث يتم تحول أكثر من (% 40) من المونومر في وعائي التفاعل تحت التقليب. وبعد ذلك فإن خليط التفاعل المحتوي على البوليمر يمر إلى أسفل إلى برج حراري تزداد فيه درجات الحرارة تدريجياً وذلك لحفظ درجة اللزوجة عند الدرجة المعقولة والتي يمكن معها تحريك خليط التفاعل. وزيادة درجة الحرارة يساعد كذلك على إتمام تفاعل البلمرة. ويمكن أن يكون برج الحرارة مزوداً من الداخل بقلاب حلزوني لمساعدة خليط التفاعل على النزول وذلك بمسح جدران البرج وتقليب خليط التفاعل لنقل وتسريب الحرارة. ويمر خليط التفاعل من برج الحرارة إلى مكبس لإخراج البوليمر الناتج (درجة تحول المونومر إلى البوليمر تصل إلى % 95 عند هذه المرحلة) والمكبس يكون له غلاف مثقب حيث يعرض البوليمر الناتج من خلاله إلى تفريغ لشفط أي مونومر موجود بدون تفاعل. ويترك البوليمر ليبرد قليلاً ثم يقطع إلى خرز (أبعاد كل خرزة تقريباً $\left(\frac{1}{8} \times \frac{1}{8} \times \frac{1}{8}\ \text{inch}\right)$. وهذا الخرز يباع بعد ذلك إلى مصانع تشكيل البلاستيك.

مميزات وعيوب نظام بلمرة المونومر الخالص

أولاً : المميزات

١) البوليمر الناتج يكون نقياً جداً نظراً لعدم وجود مكونات أخرى في خليط التفاعل ما عدا المونومر والعامل الحفاز. ونقاء البوليمرات مهمة جداً في بعض التطبيقات الصناعية مثل مجال استخدامات الكهرباء أو الضوئيات.

٢) البوليمر يمكن أن يتكون وهو في قال الصب لإعداد منتج البلاستيك في شكله النهائي خصوصاً إذا كان مرغوباً في إضافة مادة لعمل روابط عرضية في البوليمر (cross-links) المطلوب.

٣) تعطي عملية بلمرة المونومر الخالص أكبر نسبة ناتج من البوليمر بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

ثانياً : العيوب

١) من الصعوبة إدارتها نظراً لمشكلة تسرب الحرارة.

٢) في بعض الأحيان تكون عملية بطيئة مما يقلل من اقتصاديتها.

٣) إذا تعرض البوليمر إلى حرارة عالية نتيجة الحرارة المطرودة فإن ذلك يعطي بوليمراً له وزن جزيئي منخفض.

٤) في معظم الأحيان يكون من الصعوبة بمكان التخلص من آخر آثار المونومر غير المتفاعل لا سيما في حالة الحاجة إلى البوليمر واستخدامه في تغليف الطعام وما يتطلبه هذا من قيود على وجود الشوائب في البوليمر.

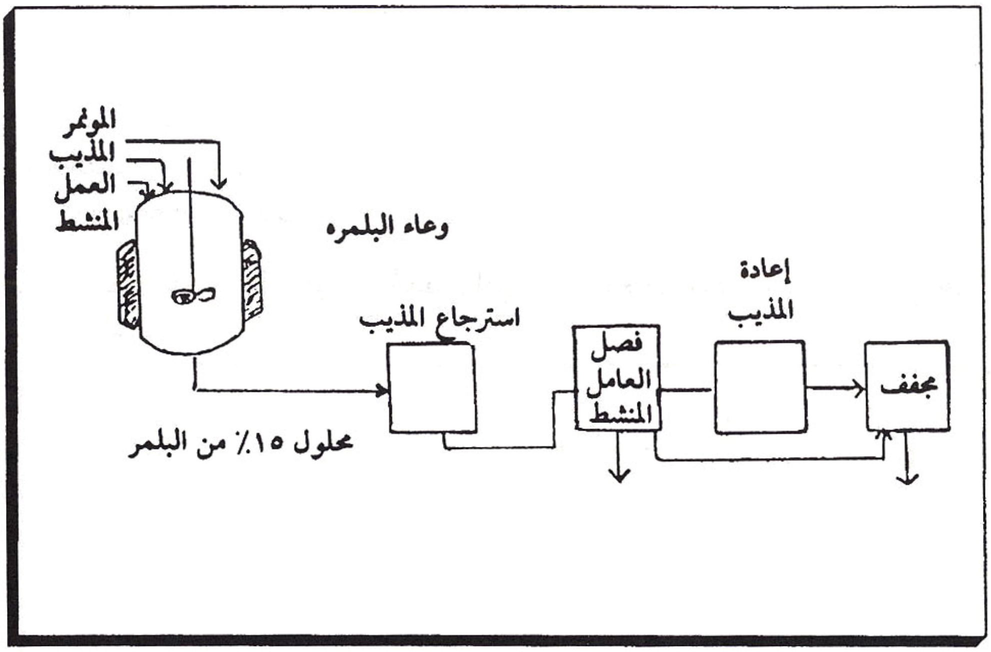
ب) البلمرة من المحلول Solution Polymerization

في هذا النظام يتم إذابة المونومر في مذيب معين وهذا المذيب يصلح كذلك لإذابة العامل الحفاز وكذلك لإذابة البوليمر الناتج بحيث يكون خليط التفاعل متجانساً في بدية ونهاية البلمرة.

وهذا النظام يمتاز بأنه يسمح بتسرب حرارة التفاعل الكبيرة (نتيجة للسعة الحرارية للمذيب) في تسخين المذيب وتبخيره ويمكن بالطبع إعادة تكثيفه. ولذلك فإن هذا النظام يناسب بلمرة مونومرات الفينيل بغير الطريقة المستمرة كما وجد أنه يناسب جداً البلمرة في وجود العوامل الأيونية (ionic initiator). وعمليات البلمرة في وجود العوامل الحفازة غير المتجانسة مثل عامل زيجلر- ناتا.

فقد أمكن بلمرة مونومر الأيزوبيوتيلين (isobutylene) في وجود حمض لويس (Lewis) عند درجة حرارة (F 150 -) وباستخدام الإيثيلين كمذيب (سائل عند هذه الدرجة المنخفضة).

وفـي شـكل (٣) تظهـر أجـزاء العمليـة الصـناعية للبلمـرة مـن المحلول.



شكل (٣) : بلمرة الأيزوبيوتيلين بنظام بلمرة المحلول

فـي العمليـة الصـناعية الموضـحة بالشـكل (٣) يـتم الـتخلص مـن الحـرارة الزائـدة إمـا بتبخيـر المـذيب وإعـادة تكثيفـه أو اسـتخدام أغلفة تبريد أو مبادلات للحرارة الخارجيـة أو اسـتخدام خلـيط مـن أي من هذه الطرق. ويجب أن يجري التفاعل عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة انصـهار البـوليمر النـاتج وإذا تمـت العمليـة عند درجة أقل من درجة الإنصهار للبـوليمر فـإن البـوليمر عنـدما يتكون يترسب ونحصل في النهايـة علـى معلـق للبـوليمر بـدلاً مـن محلول مجانس للبوليمر في المذيب.

وفي النهاية يفصل المذيب والمونومر الذي لم يتفاعل بإدخال الماء الساخن أو البخار وتحصل بذلك على معلق من البوليمر في الماء الداخل. وبعد تجفيف البوليمر يصير في صورة قطع صلبة غير منتظمة الأبعاد. ويتم بعد ذلك إدخال هذه القطع في ماكينات الحقن لصبها وسحبها وتقطيعها بعد ذلك إلى خرز. وإذا كان البوليمر الناتج مطاطاً فإن هذه القطع التي تنتج من العملية الصناعية توضع في بالات للشحن إلى مصانع التشكيل.

مميزات نظام البلمرة من المحلول المتجانس

١) سهولة عملية تسريب حرارة تفاعل البلمرة.

٢) يمكن استخدام البوليمر الناتج في صورة لمحلول في المذيب كما هو مثل استخدامات البوليمرات في صناعة البويات.

عيوب نظام البلمرة في المحلول المتجانس

١) استخدام كميات كبيرة من المذيب وهذا مكلف اقتصادياً وكذلك وجود خطورة من قابليته للاشتعال كما أنه قد يكون ساماً.

٢) فصل المذيب واسترجاعه إلى عملية تكنولوجية زائدة.

٣) التخلص من آخر آثار المذيب تكون مكلفة اقتصادياً.

٤) استخدام المذيب كمادة لا تدخل في عملية البلمرة يجعل ناتج التفاعل قليلاً بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

٥) استخدام المذيب يؤدي إلى تصغير الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج من خلال احتمال حدوث نقل لمركز نشاط سلسلة البوليمر (chain transfer) إلى المذيب.

٢) نظام البلمرة غير المتجانس

أ) بلمرة المونومر في الصورة الغازية

في هذا النظام يستخدم المونومر في الصورة الغازية وغالباً ما يكون مونومر فينيل يحتوي على مجموعات قطبية. ويتم تنشيط وبدء التفاعل بالإشعاعات الضوئية. ويظهر البوليمر عند تكونه كسحابة بيضاء تنفصل كصنف آخر ولذلك فإن باقي خطوات العملية البلمرية من مرحلة نمو البوليمر وخطوة إنهاء البلمرة تتم في الصنف الصلب بعد ذلك.

ولا يستخدم هذا الصنف كثيراً في الصناعة. ويمكن اعتبار بلمرة غاز الإيثيلين تحت الضغط العالي عملية بلمرة في الصورة الغازية ولكن في هذه الحالة فإن خطوات عملية البلمرة تتم في مصهور البوليمر ذي اللزوجة العالية.

ب) البلمـــرة مـــن المونـــومر الخـــالص ومـــع ترســـيب البوليمر الناتج :

وفي هذا النظام تبدأ عملية البلمرة بالمونومر الخالص المذاب فيه العامل الحفاز ولكن البوليمر الناتج لا يمكنه الذوبان في المونومر ولذلك عندما يتكون فإنه ينفصل إلى صنف ثان ولذلك يعتبر نظام البلمرة هذا نظاماً غير متجانس يتبع كيناتيكية غير كيناتيكية النظام المتجانس. وكمثال لنظام البلمرة هذا هو عملية بلمرة المونومرات : كلوريد الفينيل وكلوريد الفينيلين وتراي فلورو إيثيلين والأكريلونيتريل.

ج) بلمرة المعلق

في هذا النظام تتم البلمرة في الوسط المائي والمونومر يكون غير قابل للذوبان في الماء ولكن يمكن تكوين معلق منه في الماء بحيث يصل قطر قطره المعلق في المدى (0.01 – 0.1 mm) ويمكن الوصول إلى هذا الحجم الصغير لقطرة المونومر المعلق نتيجة للتقليب السريع للمونومر في الماء مع إضافة مواد منشطة للسطح (مادة ناشرة) تساعد على حفظ قطرات المونومر المعلق متباعدة وهذه المواد تسمى مواد مثبتة (stabilizer) وهي عبارة عن بوليمرات تذوب في الماء ووظيفتها زيادة التوتر السطحي

بين الأصناف الموجودة حتى تبعدها عن بعضها وتمنع امتزاجها وترسيبها. ومن أمثلة هذه المواد : بوليمر كحول البولي فينيل (polyvinyl chloride)، بوليمر ميثيل السليلوز، الجيلاتين، وبوليمر أكريلات الصوديوم. ويمكن كذلك استعمال مسحوق ناعم جداً من كربونات المغنسيوم.

والعامل الحفاز المستعمل في هذا النظام يجب أن يكون ذائباً في المونومر ولذلك فإن كيناتيكية تفاعل بلمرة المعلق تتشابه مع كيناتيكة تفاعل بلمرة المونومر الخالص.

ذلك لأن كل قطرة من قطرات المونومر تعتبر عملية مستقلة لبلمرة من نظام المونومر الخالص ولكن بأبعاد صغيرة يسهل فيها عملية التخلص من حرارة البلمرة بدون أي مشاكل حيث أنها تتسرب إلى وسط الماء ذي اللزوجة المنخفضة.

وفي نهاية عملية البلمرة فإن البوليمر الناتج يكون في صورة كريات معلقة في الماء تنقى بغسلها بالماء وتجفيفها. وتستخدم كريات البوليمر مباشرة في التطبيقات الصناعية للتشكيل.

ويستخدم هذا النظام في تحضير البوليمرات التي تتميز بشفافيتها مثل زجاج البولي ستيرين (polysterene)، والبولي ميثيل ميثا أكريلات (polymethyl methacrylate).

وكذلك في بلمرة كل من :

بولي كلوريد الفينيل (polyvinyl chloride)

بولي فينيل كلوريد (polyvinylidine chloride)

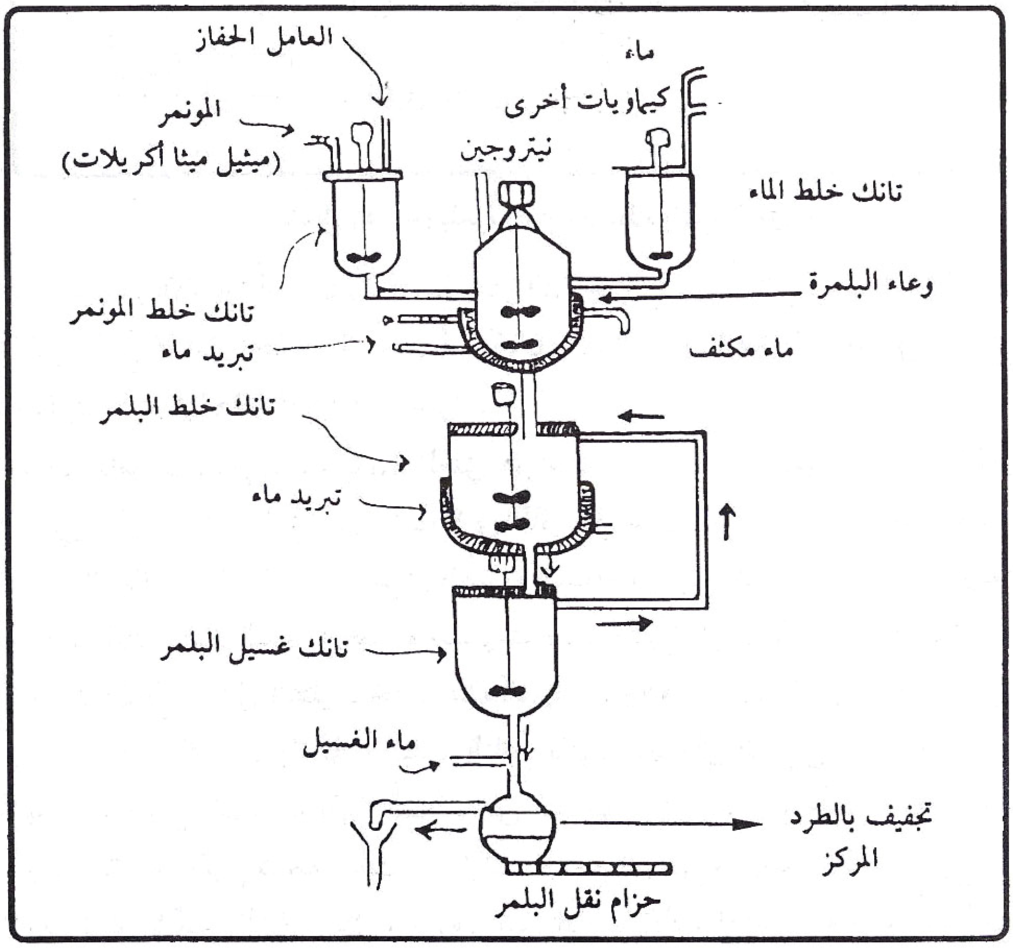
بولي أكريلونتريل (polyacrylonitile).

مثال :

خليط التفاعل لتحضير عملية البلمرة لكل من كلوريد الفينيل والميثيل ميثا أكريلات (أجزاء لكل ١٠٠ جزء من المونومر).

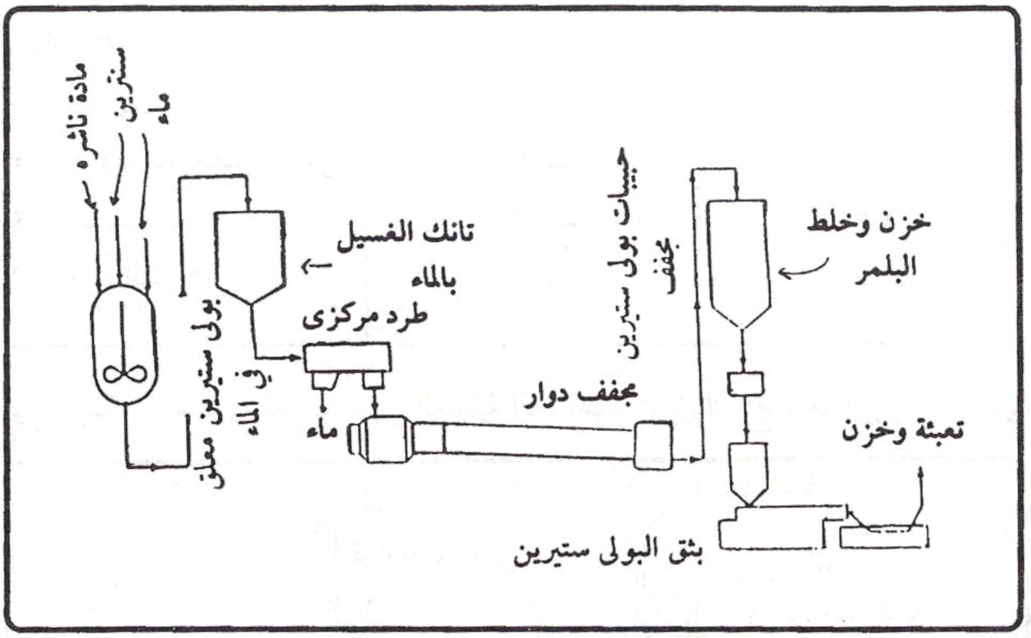
المواد المتفاعلة في الخليط	كلوريد الفينيل	ميثيل ميثا أكريلات
١) بيروكسيد حفاز البلمرة	٠.١ – ٠.٥	٠.٥
٢) ماء	١٥٠ - ٣٥٠	٣٥٠
٣) مواد التثبيت	٠.١ - ١	٠.١ - ١

وفي الشكل (٤) تظهر تفاصيل العملية الصناعية المعلق لإنتاج بوليمر ميثيل ميثا أكريلات.



شكل (٤) : بلمرة الميثيل ميثا أكريلات بنظام بلمرة المعلق

والشـكل (٥) يوضـح العمليـة الصـناعية لإنتـاج البـولي سـتيرين بنفس النظام.



شكل (٥) : بلمرة الستيرين بنظام بلمرة المعلق

وتجـد الإشـارة أنـه يسـتلزم إدخـال غـاز النيتـروجين فـي وعـاء البلمرة قبل إدخال الماء والمونومر مع العامل الحفاز. كما يجب أن يكون وعاء التفاعل مبطناً من الداخل بالزجاج وتكون سعته في حدود ٢٠٠٠٠ جالون.

وأهم عامل لإنجاح عملية بلمرة المعلق هو استمرار التقليب الشديد لا سيما في الفترة التي يصل فيها التفاعل من ٢٠-٧٠ في المائة من تحول المونومر لأنه في مرحلة ما قبل ألـ ٢٠ بالمائة تحول يكون المونومر في الصورة السائلة ويسهل إعادة تعليقه

في الماء، وبعد ٧٠ في المائة يكون البوليمر في صورة جسيمات صلبة لا تميل إلى الترسيب مع بعضها. ولو حدث أن قل معدل التقليب خلال هذه الفترة الحرجة فإن البوليمر كله يتجمع في صورة كتلة واحدة كبيرة. وكريات البوليمر الناتج تكون سهلة في التعامل معها وهي رطبة ومبلولو ولكن عند جفافها تتولد على سطحها كثير من الشحنات الكهربية (الأستاتيكية) وتميل نتيجة لذلك إلى الإلتصاق مع أي شيء. وهذه الكريات تباع إلى مصانع تشكيل البلاستيك مباشرة. ومن الاستعمالات الهامة لهذه الكريات إنتاج راتنجات التبلادل الأيوني (ion-exchange resins) من مشتقات البولي ستيرين.

مميزات عملية بلمرة المعلق

١) حرارة البلمرة يمكن التخلص منها بسهولة في الوسط المائي.
٢) يحصل على البوليمر منها في صورة بسيطة يمكن التعامل معها.

عيوب عملية بلمرة المعلق

١) يعتبر كمية الناتج منخفضة بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

٢) درجة نقاوة البوليمر قليلة بالمقارنة بالبوليمر المنتج بنظام المونومر الخالص نظراً لاحتمال وجود بعض الشوائب من المواد المثبتة الإضافية عالقة بسطح كريات البوليمر.

٣) يصعب إجراء العملية في صورة مستمرة.

د) بلمرة المستحلب Emulsion Polymerization

نظام بلمرة المستحلب مثل نظام بلمرة المعلق يتم في وسط مائي ولكن تختلف بلمرة المستحلب عن بلمرة المعلق بالنسبة لنقطتين أساسيتين :

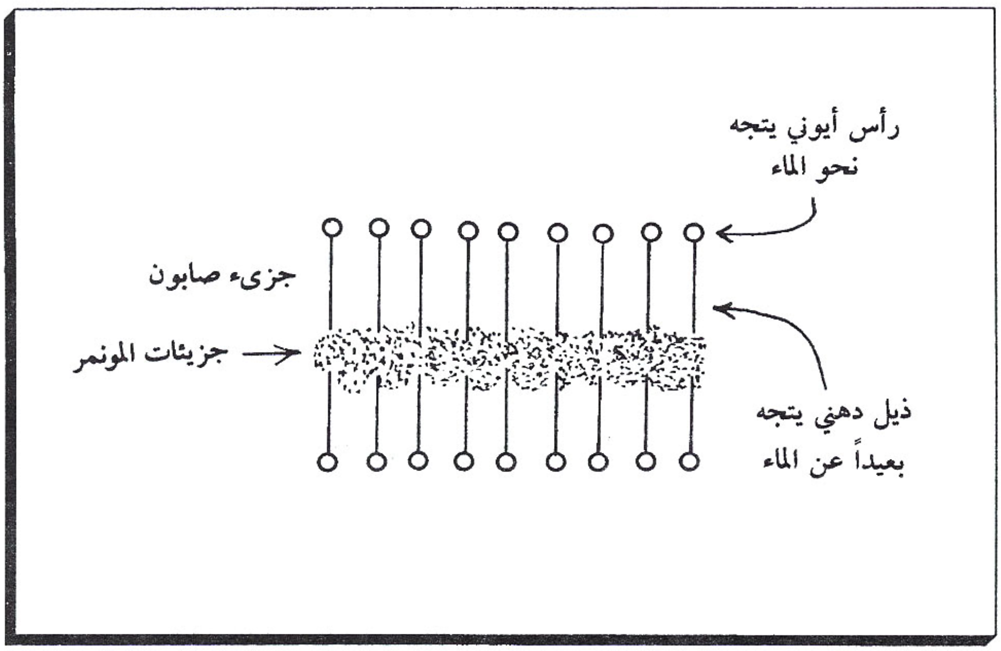
١) العامل الحفاز في بلمرة المستحلب يكون مركباً يذوب في الماء ولكنه في بلمرة المعلق كما أسلفنا يذوب في المونومر.

٢) حجم حبيبة البوليمر المتكون في بلمرة المستحلب يكون متناهي في الصغر وقطرها في حدود (1×10^{-3} mm) وهذا أصغر بكثير جداً من أصغر حجم لكريات البوليمر الناتج ببلمرة المعلق. وهذا يؤدي إلى أن كيناتيكية بلمرة المستحلب تختلف كثيراً عن كيناتيكية بلمرة المعلق.

ويدخل الصابون كمكون رئيس في خليط التفاعل لأنه هو المسؤول عن عمل مستحل المونومر ونشره في الوسيط المائي وبالتالي يكون مسؤولاً عن تكوين البوليمر وبقائه في صورة المستحلب.

وعلى هذا فإن خليط التفاعل يتكون من : مونومر لا يذوب في الماء – عامل حفاز يذوب في الماء – صابون لاستحلاب المونومر في الماء – وسط مائي.

وفي أول التفاعل تنتظم جزيئات الصابون في تجمعات (خلايا) (micells) تتكون كل خلية من ٥-٦٠ جزيء صابون.(أنظر شكل ٦).



شكل (٦) : خلية من جزيئات الصابون داخل فيها جزيئات المونومر

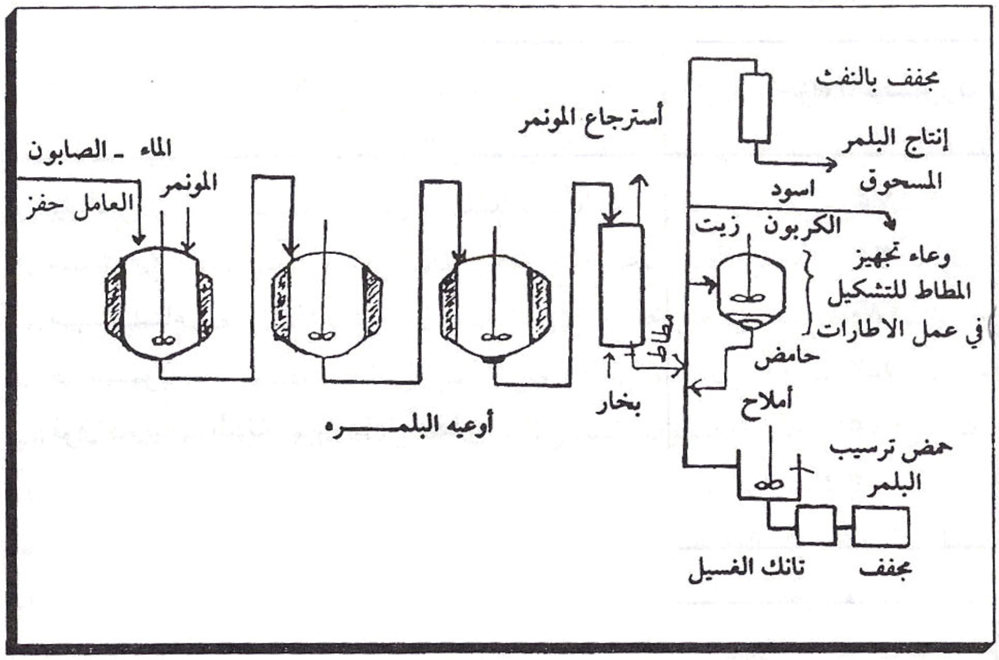
ويدخل بعض جزيئات المونومر بداخل خلايا الصابون. ولكن معظم جزيئات المونومر تكون خارج خلايا الصابون وفي صورة مستحلبة لقطرات دقيقة جداً منتشرة في الوسط المائي.

كيف تتم عملية البلمرة؟

تبدأ عملية البلمرة بجزيئات المونومر من داخل خلايا جزيئات الصابون نظراً لأنها تمثل المكان المناسب لجذب شقوق العامل الحفاز التي تتولد في الوسط المائي ذلك لوفرة جزيئات المونومر داخل خلايا الصابون وكذلك لارتفاع قيمة نسبة (السطح/الحجم) بالمقارنة بقطرة المونومر الكبيرة نوعاً خارج خلايا الصابون. وتستمر عملية البلمرة بإضافة جزيئات المونومر وجذبها من خارج خلايا الصابون. وينمو لذلك حجم خلية الصابون. وبعد حدوث نسبة تحول ٢-٣ في المائة من المونومر إلى البوليمر يصبح حجم جزيء البوليمر أكبر من حجم خلية الصابون وتستمر البلمرة بعد ذلك داخل كل جسيمة بوليمر نامية وتسحب جزيئات المونومر من قطرات المونومر المنتشرة في الوسط المائي. وتعتبر لذلك قطرات المونومر في الوسط المائي مخازن لتوريد جزيئات في الوسط المائي إلى جسيمات البوليمر النامية. وتختفي كل قطرات المونومر من المحلول عندما تصل البلمرة إلى ٦٠ – ٨٠ في المائة من تحول المونومر.

ويظل معدل التفاعل ثابتاً حتى ٦٠-٨٠ في المائة تحول وبعدها يبدأ المعدل في الإنخفاض السريع حيث يكون قد تم استهلاك كل جزيئات المونومر.

ويجدر الذكر أن نظام بلمرة المستحلب قد ابتكر خلال الحرب العالمية الثانية لإنتاج مطاط صناعي بعد أن قطعت موارد المطاط الطبيعي من الشرق الأقصى عن الولايات المتحدة الأمريكية. وكان هذا الابتكار من أروع ما ابتكره الكيميائيون حيث نجحوا في ذلك من إنتاج مستحلب مطاط صناعي ببلمرة خليط من مونومر الستيرين مع البيوتادايين (butadiene). وهو المعروف باسم مطاط (SBR) وما زال هذا المطاط من أروع أنواع المطاط الصناعي التي ابتكرها الكيميائيون. والجدول (١) يحتوي على تركيب خليط بلمرة إنتاج مطاط (SBR) كما أن العملية الصناعية لإنتاجه موضحة بالشكل (٧).



شكل (٧) : إنتاج مطاط (SBR) بطريقة بلمرة المستحلب

جدول (١) : تركيب خليط بلمرة إنتاج مطاط SBR

المكون	أجزاء بالوزن
بيوتادايين	٧٥
سيستيرسن	٢٥
ماء	١٨٠
صابون	٢ـ٥
فوق كبريتات البوتاسيوم (عامل حفاز)	٠.٥
لورال ميركبتان (عامل نقل مركز النشاط)	٠.٣

وتشتمل العملية الصناعية على أوعية البلمرة التي يجب أن تبطن بالزجاج وينتج البوليمر منها وهو في صرة المستحلب المطاطي (اللاتكس) (latex) وهذا اللاتكس يمكن أن ينقل :

أولاً :

إلى وعاء التجهيز لاستعماله في تشكيل الإطارات مثلاً بإضافة المواد اللازمة مثل أسود الكربون وغيره من الإضافات اللازمة.

ثانياً :

قد ينقل اللاتكس إلى أبراج تجفيف بالبثق (spray drying) ويحصل بذلك على البوليمر في صورة مسحوق.

ثالثاً :

يرسب البوليمر من اللاتكس بعملية ترسيب باستخدام الأحماض والأملاح ويتبع الترسيب فصل البوليمر وهو في صورة قطع غير منتظمة وتجفف وتشحن في بالات.

وجدير بالذكر أن عملية بلمرة المستحلب يمكن أن تتم في عملية مستمرة نظراً لأن المستحلب يعتبر ثابتاً من ناحية الديناميكا الحرارية.

مميزات عملية بلمرة المستحلب

العملية سهلة في إدارتها ودرجة اللزوجة لوسط التفاعل منخفضة بالنسبة لعملية البلمرة في المحلول بنفس التركيز كما أن وجود الماء بسعته الحرارية الكبيرة يساعد على تسرب حرارة التفاعل الكبيرة.

ويمكن الحصول على معدل عال للتفاعل ويمكن انتاج جزيئات بوليمر بوزن جزيء عالي من خلال استعمال درجة تركيز عال من الصابون ودرجة تركيز أقل من العامل الحفاز. ويستخدم البوليمر وهو في صورة مستحلب اللاتكس الناتج في صناعة البويات واللواصق وخلافه بضمان أن البوليمر منتشراً انتشاراً جيداً في المستحلب.

عيوب عملية بلمرة المستحلب

١) من الصعب الحصول على بوليمر نقي.

٢) الحاجة إلى عمليات تكنولوجية عالية للحصول على البوليمر في الصورة الصلبة.

٣) وجود الماء يقلل من كمية الإنتاج بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

أنظمة انتاج الشقوق الحرة اللازمة لعملية البلمرة من المستحلب

نظراً لضرورة أن يكون العامل الحفاز (مصدر الشقوق الحرة اللازمة) له قابلية للذوبان في الماء فلذلك لا يصلح استخدام مركب بيروكسيد البنزويل (benzoyl peroxide) لأنه لا يذوب في الماء. وقد وجد أن أنسب مصادر الشقوق الحرة هو

مركـب فـوق كبريتـات البوتاسـيوم أو فـوق كبريتـات الأمونيـوم (potassium or ammonium persulfate)

حيث أن هذه المركبـات تتكسـر بـالحرارة إلـى شـقوق حـرة وهـي مركبات تذوب في الماء.

أنظمة الأكسدة والإختزال Redox Systems

وجد أنه بدلاً من استعمال مركبـات فوق الكبريتـات لوحدها فإنـه من الأحسن استخدامها في وجود عامل مختزل مثل ثيوكبريتيت البوتاسـيوم $KHSO_3$ أو كبريتـات الحديـدوز (ferrous sulfate) وتنـتج الشـقوق الحـرة مـن خـلال تفاعـل الأكسدة والاختزال كالآتي :

$$S_2O_8^{2-} + HSO_3^- \longrightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{2-} + HSO_3^{\cdot}$$

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow SO_4^{2-} + Fe^{3+} + SO_4^{2-}$$

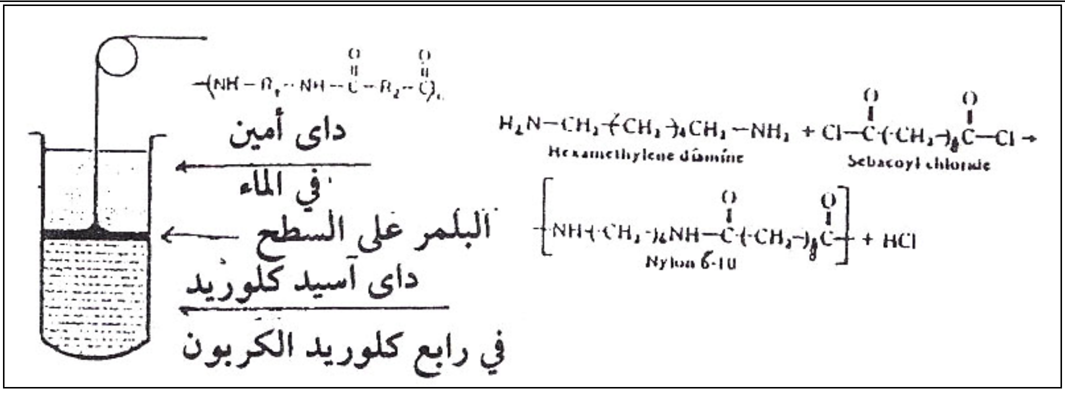
$$HSO_3^- + Fe^{3+} \longrightarrow HSO_3^{\cdot} + Fe^{2+}$$

نظام البلمرة من السطح بين الصنفين
Interfacial Polymerization

تعتمد هذه الطريقة على تفاعل بين مونومرين أحدهما يذوب في وسط مائي والآخر يذوب في مذيب عضوي لا يمتزج بالماء. وتحت الظروف المناسبة تبدأ البلمرة عند سطح الإتصال بين السائلين. ومن الأمثلة الشائعة جداً لإتمام هذا النوع من البلمرة هو التجربة المعروفة بإنتاج حبل النايلون وفيه ينتج بوليمر البولي أميد (النايلون) شوتان - بومان. فمثلاً وطبقاً للمعادلة أدناه فإن بوليمر نايلون (610) يمكن إنتاجه بهذه الطريقة بتفاعل بين هكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylene diamine) مذاباً في الماء والمونومر الآخر يكون ثنائي كلوريد حمض اسباسك (sebacic dichloried) ذائباً في مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكربون.

وطبقاً لما هو موضح في الشكل (٨) فإن محلولي المونومرين يضافا إلى بعضهما في وعاء البلمرة بدون تقليب فيظهران على شكل طبقتين غير ممتزجتين، وعند إضافة قطرة من محلول النشادر (كوسط قاعدي لامتصاص حمض الهيدروكلوريك الناتج من تفاعل البلمرة) فإن البوليمر (نايلون 610) يتكون في الحال على سطح الانفصال بين محلولي المونومرين ويمكن سحبه

بإدخـال قضـيب زجـاجي ويلـف البـوليمر بعـد ذلـك علـى القضـيب الزجـاجي بتـدوير القضـيب بصـفة مسـتمرة إلـى أن ينتهـي تركيـز المونومرات.



شكل (٨) : البلمرة من السطح بين صنفين (تجربة حبل النايلون)

ويمكـن انتـاج النـايلون بهـذا النظـام ولكنـه بطريقـة مختلفـة بحيـث يمكن خلط محلولي المونومرين في خلاط سريع ويتكون البوليمر أثناء التقليب السريع على شكل حبيبـات معلقـة وذلـك عنـد سـطوح الانفصـال العديـدة بـين قطـرات محلـولي الخـيط ويشـبه البـوليمر الناتج البوليمرات التي تنتج بنظام بلمرة المعلق.

الفصل الثالث عشر

حالات التحول الحراري

في جزيئات البوليمرات

الفصل الثالث عشر

حالات التحول الحراري في جزيئات البوليمرات

أ) الجزيئات الصغيرة

أولاً : حالة التحول الحراري من الدرجة الأولى :

First – Order Transition

حالات التحول الحراري في المواد العضوية ذات الوزن الجزيئي الصغير :

عند صهر المواد الكيماوية العضوية المتبلورة ذات الوزن الجزيئي الصغير فإنها تنتقل من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة عند درجة حرارة محددة وهي درجة الإنصهار (T_m) وتظل هذه الدرجة ثابتة لا تتغير حتى تتحول كل المادة الصلبة إلى سائل. وكذلك عند تسخين المواد العضوية السائلة البسيطة، فإنها تصل الى درجة حرارة محددة وهي درجة الغليان والتي عندها يتحول السائل إلى الحالة الغازية. وحالة الإنصهار وحالة الغليان المشار إليهما تمثلان حالتي تحول حراري من الدرجة الأولى. وخلال حالات التحول بالحرارة هذه يحدث تغيير في خواص المادة مثل الحجم النوعي، والحرارة الكامنة (enthalpy) والخواص الديناميكية الحرارية الأولية الأخرى.

كيف يتم التحول الحراري من حالة للمادة الى حالة أخرى؟

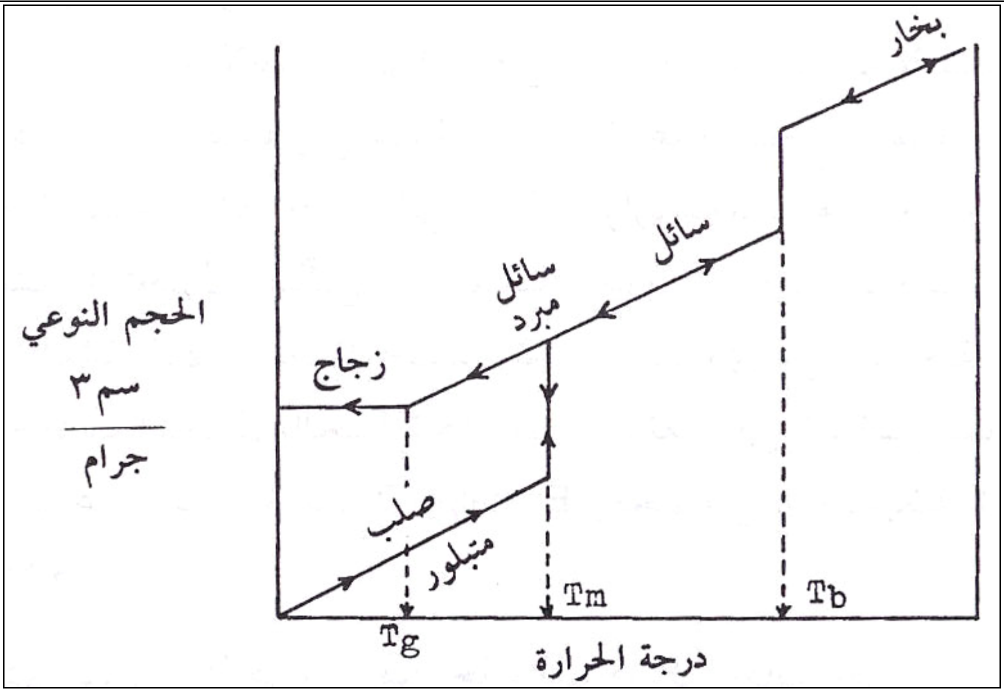
كما هو معروف فإن جزيئات المواد تكون لها ثلاث حركات جزيئية (طبقاً لكمية الطاقة الحرارية المتاحة) وهذه الحركات هي :

- الحركة التذبذبية (vibrational)
- الحركة الالتفافية (rotational)
- الحركة الانتقالية (transitional)

في الحالة الصلبة المتبلورة فإن جزيئات المادة تكون مثبتة في وضعها في الشبكة البلورية ولا يتاح لها إلا الحركة التذبذبية وهي في مكانها. وبرفع درجة حرارتها فإن مدى التذبذب يزيد تدريجياً حتى يصل الى نقطة لا تتحملها الروابط بين الجزيئات وتتكسر الشبكة البلورية ويتاح للجزيئات أن تقوم بالحركات الالتفافية والانتقالية مع بدء عملية تحول الصلب إلى الحالة السائلة وتستمر عملية التحول مع ثبات درجة الحرارة والتي تسمى درجة الإنصهار وهي تمثل تحول حراري من الدرجة الأولى.

وإذا تتبعنا العلاقة بين التغيير في الحجم النوعي (خاصية من خواص المادة تتغير بالتسخين) ودرجة الحرارة التي تتعرض لها المادة نرى كما في الشكل (١) إن الحجم النوعي لمادة صلبة متبلورة يزيد تدريجياً بالتسخين حتى تصل درجة حرارة الإنصهار (درجة الإنصهار) يحدث عندها زيادة مفاجئة كبيرة

فـــي الحجــم النـــوعي ويـــتم هـــذا مـــع ثبـــات درجـــة الحـــرارة (isothermally).



شكل (١) : التغيير في الحجم النوعي مع درجة الحرارة

وبعد تحول كل الصلب إلى الحالة السائلة يبدأ الحجم النـوعي فـي الزيـادة مـن جديـد باسـتمرار ارتفـاع درجـة الحـرارة حتـى درجـة الغليان وتحـول السـائل الـى بخـار عنـد (T_b) وهـي درجـة الغليـان مع ثبات درجة الحرارة كذلك أثنـاء عمليـة التحـول. وبـالعكس إذا بدأنا بسائل مصـهور (مصـهور المادة الصلبة) عند درجة حـرارة أعلى من درجة الإنصهار للمادة الصـلبة (T_m) وبـدأنا فـي خفض درجة الحرارة فإن الحجم النوعي للسائل يقل تدريجياً حتـى نصـل الـى درجـة حـرارة (T_f) (تمثـل هـذه الحالـة درجـة تجمـد السـائل)

وعندها ينخفض الحجم النوعي فجائياً وبدون التغيير في درجة الحرارة وحتى تتحول كل كمية المادة السائلة إلى مادة متبلورة. بمعنى أن خط سير الإنخفاض في الحجم النوعي بخفض درجة حرارة المصهور يكون في اتجاه العكس تماماً لاتجاهه سير الزيادة في الحجم النوعي عند زيادة درجة حرارة المادة الصلبة. وتعتبر لذلك حالات الإنصهار والتجمد والغليان حالات تحول حراري من الدرجة الأولى.

ثانيًا : حالة التحول الحراري من الدرجة الثانية
Second – Order Transition

إذا بدأنا كذلك بمصهور سائل لمادة صلبة وخفضنا درجة حرارته بطريقة فجائية سريعة (تبريد سريع) (quenching) يتحول المصهور إلى سائل مبرد بدلاً من صلب متبلور وبزيادة معدل التبريد يتحول السائل المبرد فجأة إلى مادة صلبة زجاجية خالية من النظام البلوري تماماً. وقد اتفق على تسمية درجة حرارة التحول إلى الزجاج (بدرجة حرارة الزجاج) (glass transition temperature) ويرمز لها بالرمز (T_g). وتحول السائل المبرد الى زجاج يعتبر حالة انتقال حراري من الدرجة الثانية (second – order transition) وذلك

بالمقارنة بحالة الانصهار أو بحالة التجمد أو بحالة الغليان لأنها حالة غير عكسية.

حالات التحول الحراري في جزيئات البوليمرات

تختلف البوليمرات عن جزيئات المركبات ذات الوزن الجزيئي الصغير في أن الأخيرة عبارة عن مواد متبلورة تبلوراً كاملاً بنسبة (% 100) في حين أن جزيئات البوليمرات تحتوي على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة وليس هناك أي بوليمرات تصل فيها درجة التبلور الى (% 100). لهذا السبب فإن البوليمرات شبه المتبلورة هذه عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الإنصهار لا يكون لها قوام صلب ولكن يكون لها قوام جلدي أو مطاطي. وعند تسخينها تزيد درجة حرارتها تدريجياً حتى يتم تحولها الى الحالة السائلة حين تصل إلى درجة الإنصهار. أما المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير فإنها تظل عند تسخينها في الحالة الصلبة المتبلورة إلى أن تصل إلى درجة حرارة الإنصهار وعندها يتحول المركب فجأة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بدون المرور بأي حالة متوسطة. وتمثل حالة البوليمر المرحلية والتي يتخذ فيها قواماً طرياً قبل الإنصهار حالة تلين فيها المناطق غير المتبلورة في البوليمر، مع بقاء المناطق المتبلورة صلبة كما هي، وبزيادة

درجة التسخين فإن المناطق المتبلورة تبدأ كذلك في الإنصهار ويتحول كل البوليمر إلى الحالة السائلة.

التحول الحراري عند خفض درجة الحرارة

وجد أنه إذا خفضت درجة الحرارة التي يتعرض لها بوليمر صلب (جلدي) (بالتبريد التدريجي لعينة البوليمر) فإنه يحدث عند الوصول الى درجة حرارة معينة تجمد المناطق غير المتبلورة في البوليمر وتتسبب في أن يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية صلبة (ولكنها غير متبلورة **وتسمى درجة الحرارة المنخفضة التي يتحول فيها البوليمر إلى الحالة الزجاجية بدرجة حرارة الزجاج (T_g).**

وبذلك، فإن البوليمر :

- **عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الزجاج (T_g)** :

يكون عبارة عن مادة صلبة قاسية (زجاج).

- **عند درجة حرارة أعلى من درجة الزجاج وأقل من درجة الإنصهار** :

يكون للبوليمر قوام جلدي أو مطاطي.

- **عند درجة حرارة أعلى من درجة الإنصهار** (T_m) :

يكون البوليمر في صورة سائل كثيف (مرتفع اللزوجة).
وبطريقة أخرى يمكن التعبير عن حالات الإنتقال بالحرارة في البوليمرات **بأن للبوليمرات حالتى انتقال بالحرارة :**

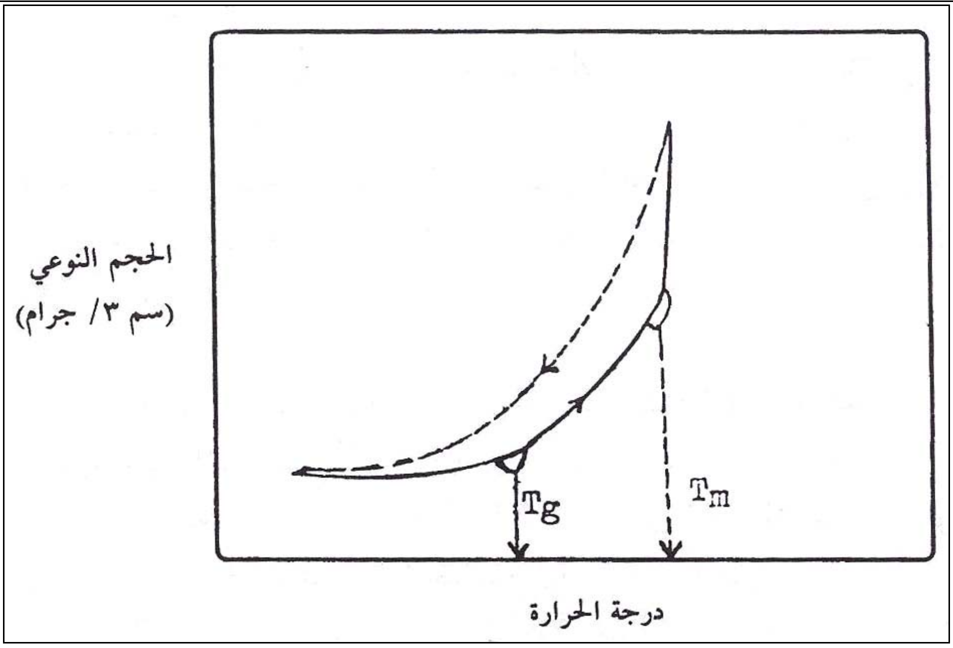
أولهما : حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق غير المتبلورة ودرجة الحرارة هذه هي درجة الزجاج (T_g).

الثانية : حالة انتقال من الدرجة الأولى، وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق المتبلورة في البوليمر ودرجة الحرارة التي يتم فيها أو عندها الإنتقال هي درجة الإنصهار (T_m).

الإختلاف بين حالة الإنصهار في البوليمرات وحالة الإنصهار في المركبات العادية

١) انصهار البوليمر لا يتم عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير ولكن تتم عملية الإنصهار على مدى قصير من درجات الحرارة.
٢) مسار الزيادة في الحجم النوعي للبوليمرات بالتسخين والانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة يختلف عن مسار

الـنقص فـي الحجـم النـوعي بخفـض درجـة الحـرارة (التبريـد) والانتقـال مـن الحالـة السـائلة الـى الحالـة الصـلبة. وتسـمى هـذه الظاهرة بظاهرة عدم التطابق بين المسارين (hysteresis) كما يتضح في الشكل (٢).

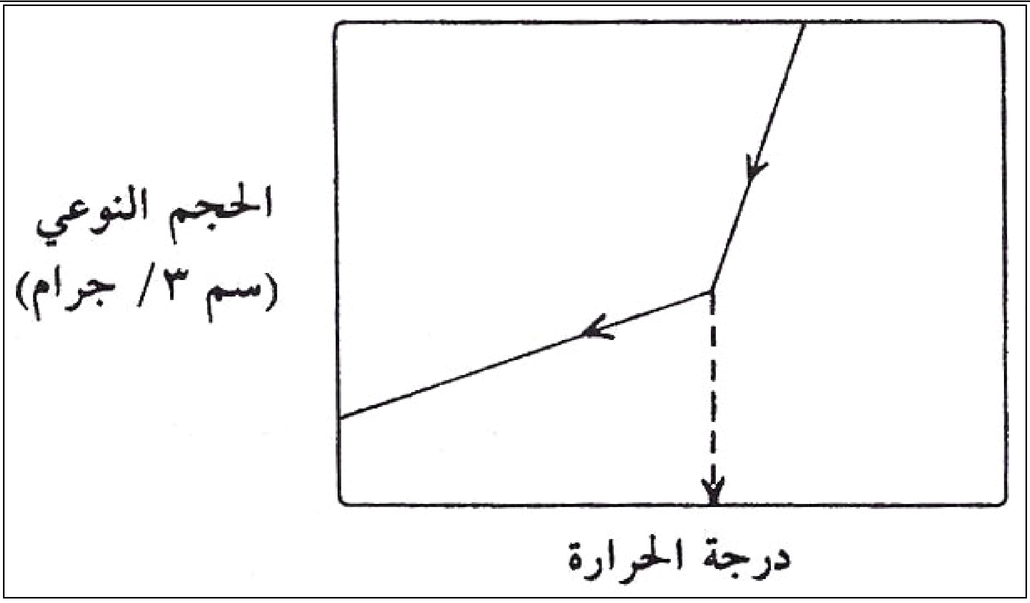


شكل (٢) : درجة الزجاج ودرجة الإنصهار في البوليمرات

درجة حرارة الزجاج
Glass Transition

تعرف درجة حرارة الزجاج بأنها درجة الحرارة (مدى درجات الحرارة) التي عندها ينتقل البوليمر بالتبريد من مادة قوامها جلدي إلى مادة زجاجية قاسية. وهذه الحالة كما سبق أن ذكرنا حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي ميزة تميز البوليمرات عن المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير. ويرجع هذا كما ذكر سابقاً لاحتواء البوليمرات على مناطق غير متبلورة.

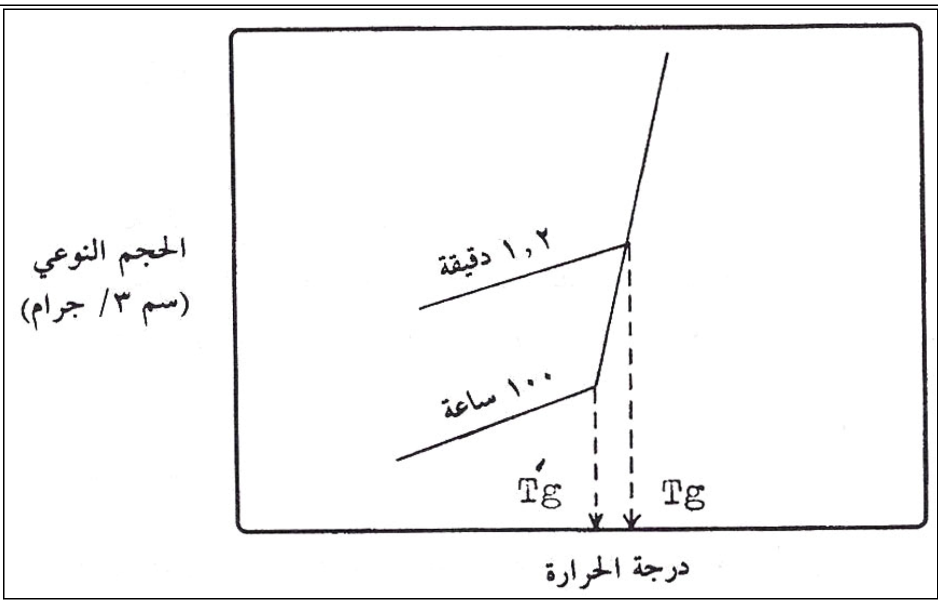
وعند درجة الزجاج يتم تحول فجائي في معظم صفات البوليمر ومنها الكثافة (density) أو الحجم النوعي (specific volume). ولذلك فهي تمثل نقطة التغيير المفاجيء في علاقة الجم النوعي أو الكثافة مع التغيير في درجة الحرارة كما في الشكل (٣). **وتستخدم طريقة قياس التغيير في الحجم النوعى مع خفض درجة الحرارة لتعيين درجات الزجاج للبوليمرات المختلفة.**



شكل (٣) : تحديد درجة الزجاج

معدل التبريد واختلاف درجة الزجاج

عند تعيين درجة الزجاج فإن القيمة المقاسة تختلف بالنسبة لمعدل عملية التبريد. فإذا تم تعيين درجة الزجاج بالتبريد التدريجي البطيء كانت درجة الزجاج المقاسة تقع عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الزجاج التي يتم تعيينها بمعدل تبريد أسرع كما يلاحظ من الشكل (٤)



شكل ٤ : علاقة قيمة درجة الزجاج بمعدل التبريد

تفسير ظاهرة درجة الزجاج في البوليمرات

هنـاك تفسـيران لحـدوث ظـاهرة انتقـال الـى حالـة الزجـاج فـي البوليمرات هما كالآتي :

١) التفسير طبقاً للمعالجة الكيناتيكية Kinetics

طبقاً لهذه المعالجة فإن الإنتقال إلى الحالة الزجاجية نتيجة التبريد تـتم لأن التبريـد يقلـل مـن سـرعة حركـة روابـط سلسلة البـوليمر الدورانيـة (segmental motion) شـيئاً فشـيئاً حتـى تصـل إلـى الدرجة التي تتجمد فيها هذه الحركة نهائياً. وهذا يكون عند درجة الزجـاج. وممـا يؤيـد هـذا التفسـير هـو تـأثر قيمـة درجـة الزجـاج باختلاف معدل التبريد.

٢) التفسير طبقاً للمعالجة الديناميكية الحرارية Thermodynamics

وفي هذه المعالجـة تعتبـر حالـة الإنتقال الحـراري عنـد (T_g) الـى الحالـة الزجاجيـة بالتبريـد والغليـان لا سـيما عنـدما يـتم التبريـد بمعدل بطيء جداً. ولهذا السبب فإن درجـة الزجـاج يطلـق عليهـا درجة انتقال حراري من الدرجة الثانية.

تـــأثر درجـــة الإنصـــهار (T_m) ودرجـــة الزجـــاج (T_g) للبوليمرات بالتركيب الداخلي للبوليمرات

العلاقة العامة بين درجة الزجاج ودرجة الانصهار هي أنه بصفة عامـة تكـون درجـة حـرارة الزجـاج دائمـاً أصـغر فـي القيمـة مـن درجة حرارة الانصهار وهناك علاقة عامة أولية (empirical) تربط بين قيمتي درجة الانصهار ودرجة الزجاج.

$$T_g = k\, T_m$$

حيث (k) عبارة عن كمية ثابتة.

- وتسـاوي (k = 1/2) فـي حالـة البـوليمرات المتماثلـة (symmetrical) مثل بـوليمر كلوريـد البـولي فينيلين. وهذا يعني أن قيمة درجة الزجاج = 1/2 قيمة درجة الانصهار.

$$T_g = \frac{1}{2}\, T_m$$

- وتساوي (k = 2/3) في حالـة البـوليمرات غيـر المتماثلـة مثل بوليمر البولي ستيرين.

$$T_g = \frac{2}{3}\, T_m$$

ويمكن وضع العلاقة العامة في الصورة التالية :

$$\frac{1}{2} < \frac{T_g}{T_m} < \frac{2}{3}$$

الظواهر التركيبية التي تؤثر على قيمة درجة الزجاج

١) قوة الروابط البينية بين جزيئات البوليمرات.

٢) وجود مجموعة مشتقة جانبية على طول سلسلة البوليمر.

٣) التماثل على جانبي سلسلة البوليمر (Symmetry).

أولاً : قوة الروابط البينية بين جزيئات البوليمرات

وجد أنه كلما زادت درجة الترابط بين سلاسل البوليمر كلما كانت قيمة درجة الزجاج وقيمة درجة الإنصهار مرتفعة. وقد اشتقت معادلة رياضية توضح العلاقة لقوة الروابط البينية وقيمة درجة الزجاج ودرجة الإنصهار، وهذه المعادلة الرياضية تقيس العلاقة بين خاصية من خواص المادة تسمى كثافة الترابط (cohesive energy density) ويرمز للجذر التربيعي لقيمتها بالحرف دلتا (δ). وهذه الخاصية تقيس بالتالي مدى شدة الترابط بين جزيئات البوليمر (أو بالنسبة للمواد ذات الوزن الجزيئي الصغير)

ويمكن تعريفها بأنها كمية الطاقة التي تحتاجها أي مادة لتكسيرها كلية الى جزيئات منفصلة تماماً.

وفي الجدول (١) بعض قيم (δ) لبعض البوليمرات مع قيم درجة الزجاج (T_g) ودرجة الإنصهار (T_m).

جدول (١) : بعض قيم (δ) لبعض البوليمرات مع قيم درجة الزجاج (T_g) ودرجة الإنصهار T_m.

البوليمر	(δ) $(cal/cm^3)^{1/2}$	T_g (°C)	T_m (°C)
بولي بروبيلين	8	- 10	165
بولي فينيل كلوريد	9.5	82	190
بولي أكريلو نيتريل	15.4	120	317

ثانياً : وجود مجموعة مشتقة جانبية كبيرة الحجم على سلسلة البوليمر

وجد أن وجود مجموعة مشتقة جانبية كبيرة الحجم يتسبب في زيادة صلابة البوليمرات وبالتالي تزيد من قيمة درجة الزجاج كما في الأمثلة بالجدول (٢).

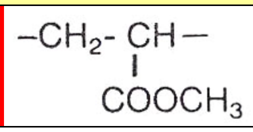
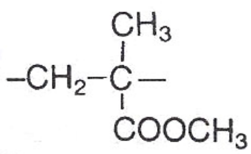
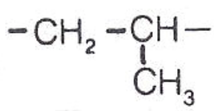
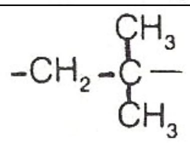
جدول (٢) : تأثير المجموعة مشتقة الجانبية كبيرة الحجم على صلادة البوليمرات وقيمة (T_g)

البوليمر	المجموعة المشتقة الجانبية	T_g (°C)
بولي بروبيلين	مجموعة الميثيل	- 20
بولي سيترين	حلقة البنزين	- 100

ثالثـــــاً : التماثـــــل علــــــى جـــانبي سلســــــلة البوليمر (Symmetry)

وجد أن مجموعة مشتقة ثانية على سلسلة البوليمر غير مماثلة للمجموعـة المشـتقة الأولـى يـؤدي إلـى زيـادة المنـاطق غيـر المتبلورة في البوليمر وبالتالي يزيد من قيمة درجة الزجاج ولكن وجود مجموعة مشتقة ثانية مشـابهة للأولـى يخفض من T_g (لأن التماثـل يزيـد مـن انتظـام سلاسـل البـوليمر وبالتـالي يزيـد مـن تبلورها).

جدول (٣) : تأثير التماثل وعدم التماثل على جانبي سلسلة البوليمر على T_g

البوليمر	الوحدة التركيبية المتكررة	درجة الزجاج T_g (°C)
بولي ميثا أكريلات		3
بولي ميثيل ميثا أكريلات		105
بولي بروبيلين		- 30
بولي أيزوبيوتيلين		- 50

معالجة الديناميكا الحرارية لدرجة انصهار البوليمرات

معادلة جيبس – هيلمهولتز (Gibbs – Helmholts) التـي تبـين حالة الإتزان الديناميكية في حالة الإنصهار :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m$$

حيث :

ΔG_m : التغير في الطاقة الحرة عند الانصهار

ΔH_m : التغير في الحرارة الكامنة عند الانصهار (الإنثالبي).

ΔS_m : التغير في الأنتروبي عند الانصهار.

ومـن المعادلـة $\left(\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m\right)$ يمكـن كتابـة قيمـة درجة الإنصهار (T_m) كالآتي :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m$$

$$T_m \Delta S_m = \Delta H_m - \Delta G_m$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m - \Delta G_m}{\Delta S_m}$$

$$\text{at equilibrium } \Delta G_m = 0$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

وفي الجدول (٤) توضح قيم كميات الديناميكا الحرارية لبعض البوليمرات

جدول (٤) : قيم كميات الديناميكا الحرارية لبعض البوليمرات

ΔS_m Cal/mol	ΔH_m Cal/mol	(T_m) (°C)	البوليمر
0.17	69	138	بولي إيثيلين (كثافة عالية)
0.138	62	176	بولي بروبيلين
0.037	19.2	239	بولي ستيرين
0.038	23	317	بولي أكريلو نتريل
0.042	14.6	327	تيفلون
0.5	15.3	28	بولي أيزوبرين (سيس)
1.30	45	74	بولي أيزوبرين (ترانس)
0.052	28	267	بولي إيثيلين تيرفثالات

ويلاحظ من الجدول (٤) أن درجات الإنصهار لا تتناسب تناسباً خطياً مع التغير في المحتوى الحراري (ΔH_m) فنلاحظ أن بعض البوليمرات ذات درجات الانصهار العالية لها (ΔH_m) صغيرة والعكس كذلك موجود. ولكن الظاهرة العامة للبوليمرات ذات درجات الإنصهار العالية أنها تتميز بأن لها قيم صغيرة بالنسبة للتغير في الأنتروبي (ΔS_m) بمعنى أن درجة الإنصهار العالية تنتج من صغر قيمة (ΔS_m) (في المقام) وليس لزيادة (ΔH_m) (في البسط).

ويمكن تفسير قيمة (ΔS_m) الصغيرة للبوليمرات بأنها تعزى لشدة قساوة (stiffness) جزيئات البوليمر والتي تقلل من درجة الطلاقة للجزيئات بالرغم من انتقال الجزيئات من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة ذات اللزوجة المنخفضة.

الظواهر التركيبية التي تؤثر على قيمة درجة الإنصهار (T_m)

أولاً : مرونة سلسلة البوليمر بزيادة مجموعة الميثيلين :

زيادة عدد الميثيلين (CH_2) يتسبب في زيادة مرونة سلسلة البوليمر وبالتالي يخفض من درجة الإنصهار كما يتضح من الأمثلة في الجدول (٥).

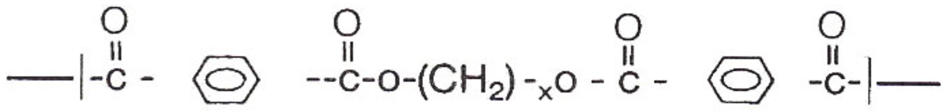
جدول (٥) : تأثير زيادة مجموعة الميثيلين في البوليمر على درجة الإنصهار (T_m)

البوليمر	T_m (°C)	عدد مجموعات الميثيلين في الجزيء
نايلون 66	265	$-(CH_2)_4-$
نايلون 610	228	$-(CH_2)_8-$
نايلون 620	189	$-(CH_2)_{18}-$

ثانياً : تأثير العدد الزوجي لمجموعات الميثيلين بالمقارنة بالعدد الفردي لها

وجد أن وجود عدد زوجي من مجموعات الميثيلين في جزيء البوليمر يعطي بوليمر له درجة انصهار أعلى من درجة انصهار البوليمر الذي يحتوي عدداً فردياً من مجموعات الميثيلين في وحدته التركيبية. ويتضح هذا في مجموعة من بوليمرات البولي

أستر باستخدام مونومر (دايول) بـه مجموعـات الميثيلين (CH_2) كالآتـي :

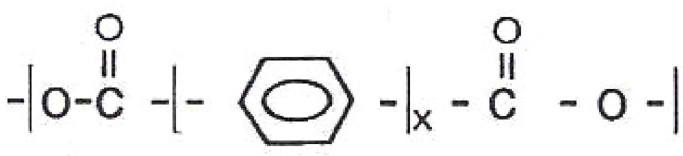


جدول (٦)

T_m (C)	X
240	2
190	3
215	4
150	5
170	6

ثالثاً : تأثير زيادة عدد حلقات البنزين

فـي البـولي استر الـذي يحتـوي علـى حلقـة بنـزين وجـد أن زيـادة طول الجزيء بزيادة عدد حلقات البنزين (في جزيء المونـومر) يتسبب في زيادة قسوة جزيء البـوليمر وبالتـالي يزيـد من درجـة الإنصـهار. كما في المثال التالي :

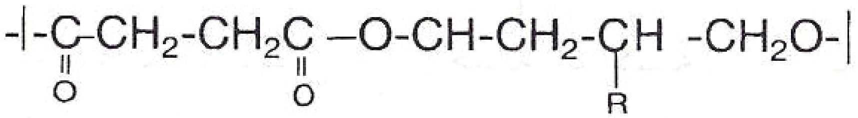


جدول (٧)

Tm (ºC)	X
265	1
355	2

رابعا : تأثير وجود مجموعة مشتقة كبيرة الحجم على طول سلسلة البوليمر

وجد أن وجود هذه المجموعات المشتقة تخفض من درجة الإنصهار (T_m) للبوليمر (عكس درجة الزجاج) كما يتضح في المثال الآتي :



جدول (٨)

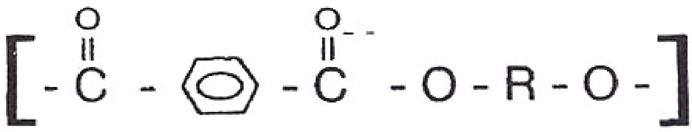
Tm (ºC)	R
108	-H
86	$-CH_3$
40	$-C_2H_5$

خامساً : تأثير تماثل وتناسق توزيع المجموعات المشتقة على سلسلة البوليمر

وجد أن درجة الإنصهار تقل إذا كان التوزيع غير متماثل (بعكس درجة الزجاج).

مثال (١)

في حالة البولي أستر :

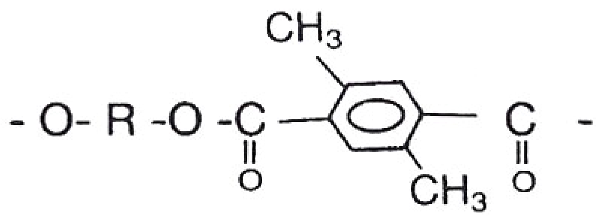


جدول (٩)

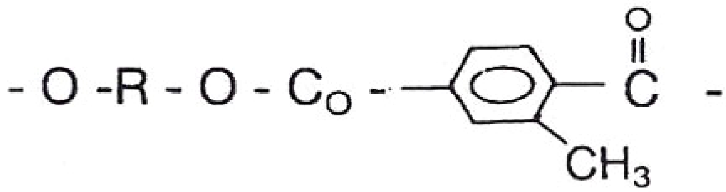
T_m (°C)	R
265	$-CH_2-CH_2-$
190	$-CH_2-CH_2-CH_2-$
140	$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2$

مثال (٢)

في بوليمر البولي أستر الذي يحمل على حلقة البنزين مجموعتي ميثيل متماثلتين **فإن درجة الإنصهار = 130 ºC).**



بالمقارنـة ببـوليمر البـولي أسـتر الـذي يحمـل علـى حلقـة بنـزين ومجموعة ميثيل واحدة **(درجة الإنصهار = 70 ºC) :**



الفصل الرابع عشر

خواص البوليمرات وتحليلها

الفصل الرابع عشر

خواص البوليمرات وتحليلها

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة وهي كما يلي :

١) قوة الشد (tensile strength)

٢) القابلية للتنافذ

٣) قوة التصادم (impact strength)

٤) المرونة (elasticity)

٥) القابلية للاستطالة (elongation)

٦) الشفافية

٧) مقاومتها للظروف البيئية

٨) مقاومتها للحرارة

٩) الثبات الحراري (thermal stability)

١٠) الديمومة (durability).

وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية المهمة. إن استخدام البوليمر في أي من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التي لها علاقة بهذه الإستخدامات. وفي هذا الفصل سنتطرق بإيجاز إلى بعض الخواص المهمة وإلى كيفية تشخيص البوليمرات وتحليلها.

الخواص الفيزيائية للبوليمرات
Physical Properties of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى :

١) بوليمرات متبلورة (crystalline polymers)

٢) بوليمرات غير متبلورة (amorphous polymers)

٣) البوليمرات شبه المتبلورة (semicrystalline polymers)

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل جزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منتظم. وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) (frozen liquids) كما هو الحال في الزجاج العادي. وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة، **والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج، وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة.**

التبلور ودرجة الانصهار

Crystallinity and Crystalline Melting Point

إن التبلور الكامل في البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يملك درجة عالية جداً من البلورة. ففي أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية، وتكون مناطق منتظمة هي المناطق **المتبلورة أما باقي أجزاء السلاسل فتبقى موزعة بشكل اعتباطي** وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة). **والنسبة بين المناطق المتبلورة وغير المتبلورة (غير المنتظمة) تسمى بدرجة التبلور (degree of crystallinity).**

ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها :

- بواسطة تشتت الأشعة السينية (X-ray diffraction)
- أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية
- وهناك طرق أخرى تعتمد على القياسات الحرارية (enthalpy measurements).

ويوجـد حاليـاً مفهومـان رئيسـان (نظريتـان) للتبلـور فـي البوليمرات.

المفهوم الأول (نظرية الأجواء الوهاجة)

فحسب المفهوم الأول تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتيب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة، وقد لوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية (microscopy) فوجد أنها تكون عادة شكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتسمى هذه النظرية (fringed micelle theory).

المفهوم الثاني (نظرية السلاسل المطوية)

وضع هذا المفهوم بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بوليمرات منفردة (single crystal) من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تكون نتيجة للطيات (folds) المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية **فقد تنطوي السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمى هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية (folded chain theory).**

العوامل التي تعتمد عليها درجة التبلور

تعتمد درجة التبلور (degree of crystallinity) علـى عدة عوامل أهمها :

١) طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية.

٢) حجم هذه المجاميع.

٣) مدى قطبيتها.

٤) درجة تفرع السلاسل البوليمرية.

٥) الانتظام الفراغي (stereoregularity) للسلاسل البوليمرية.

٦) **سرعة تبريد منصهر البوليمر**، فإذا كان التبريد مفاجئاً (quenching) تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطيء فيزيد من درجة التبلور.

طرق زيادة درجة التبلور

من الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية وهي كما يلي :

١) اختيار المذيب المناسب.

٢) درجة الحرارة المناسبة.

٣) كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة (hot precipitation).

وتمتاز البوليمرات المتبلورة (crystalline polymers) :

- بمتانتها
- ارتفاع درجات انصهارها
- خواصها الميكانيكية الجيدة
- مقاومتها العالية للمذيبات
- لذا تستخدم بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية.
- وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها البلورية (crystalline melting point) ويرمز لها عادة بالرمز (T_m)، **وهي درجة الحرارة التي تختفي عندها التراكيب البلورية.**

طرق قياس درجة الإنصهار البلورية (T_m) في البوليمرات :

تقاس درجة الإنصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها :

- باستخدام المجاهر المستقطبة (polarizing microscope)
- بواسطة الأجهزة المعتمدة على قياس التغير في الإنثالبي (enthalpy) مثل :

الفحص التفاضلي الكالوريمتري

(differential scanning calorimetry (DSC))

التحليل الحراري التفاضلي

(differential thermal analysis (DTA))

ولقد وجد أن درجة الإنصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور، فالبولي ستيرين العادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة حرارة (100 ºC) وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية.

العوامل المؤثرة على درجة الإنصهار البلورية

تعتمد درجة الإنصهار البلورية على عدة عوامل منها :

١) الوزن الجزيئي للبوليمر.

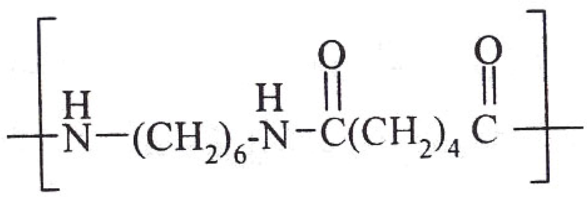
٢) وجود التراكيب الآروماتية في سلاسل البوليمر.

٣) القوى البينية الجزيئية (مثل الروابط الهيدروجينية).

٤) درجة الإنتظام الفراغي.

ويقال **بصورة عامة أن درجة الإنصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة** فنجد مثلاً أن :

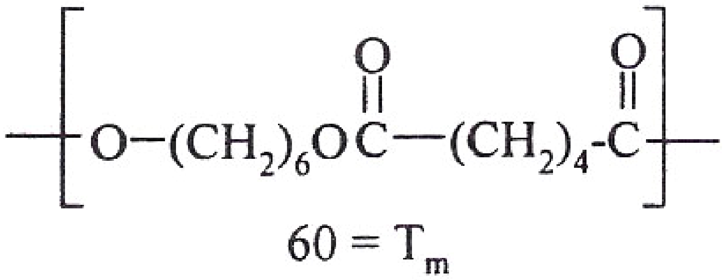
- للنايلون 66 درجة انصهار تبلغ (T_m = 265 ºC)



$265 = T_m$

نايلون – 66

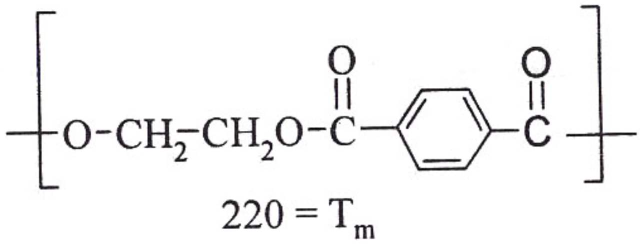
- أمــا درجــة انصــهار البــولي (أديبــات الهكســا ميثيلــين) فتبلــغ ($T_m = 60\ ºC$).



بولي (أديبات الهكسا ميثيلين).

<u>**ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية فــي الأول (نــايلون -66) وقلتهــا فــي الثــاني (أديبــات الهكســا ميثيلين).**</u>

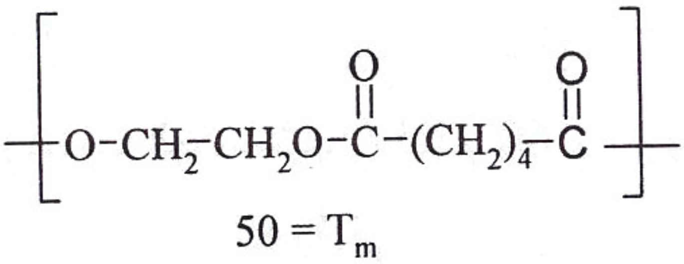
- ينصـهر البولي (تيرفثالات الإيثيلين) في درجـة حـرارة تقـرب من ($T_m = 220\ ºC$).



بولي (تير فثالات الاثيلين)

وهنـا يعـود سـبب ارتفـاع درجـة الإنصـهار للبـولي (تيرفثـالات الإيثيلــين) إلــى وجــود التراكيــب الآروماتيــة فــي السلاســل البوليمرية.

- ينصهر البولي (أديبات الإيثيلين) عند ($T_m = 50$ ºC).



بولي (اديبات الاثيلين)

الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy State and Glass Transition Temperature

عند تبريد بعض السوائل أو منصهرات المواد قد يحدث فيها ظاهرة تسمى بفوق التبريد (supercooling) ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية (glass state) من دون أن تتبلور، **ففي هذا النوع من المواد تتغير لزوجة المنصهر بسرعة كبيرة جداً وفي حدود بضع درجات من الحرارة وتتغير حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلدة قوية أو مادة زجاجية، وتسمى درجة الحرارة التي يحدث عندها هذا التحول بدرجة الانتقال الزجاجي (glass-transition temperature) ويرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بالرمز (T_g).**

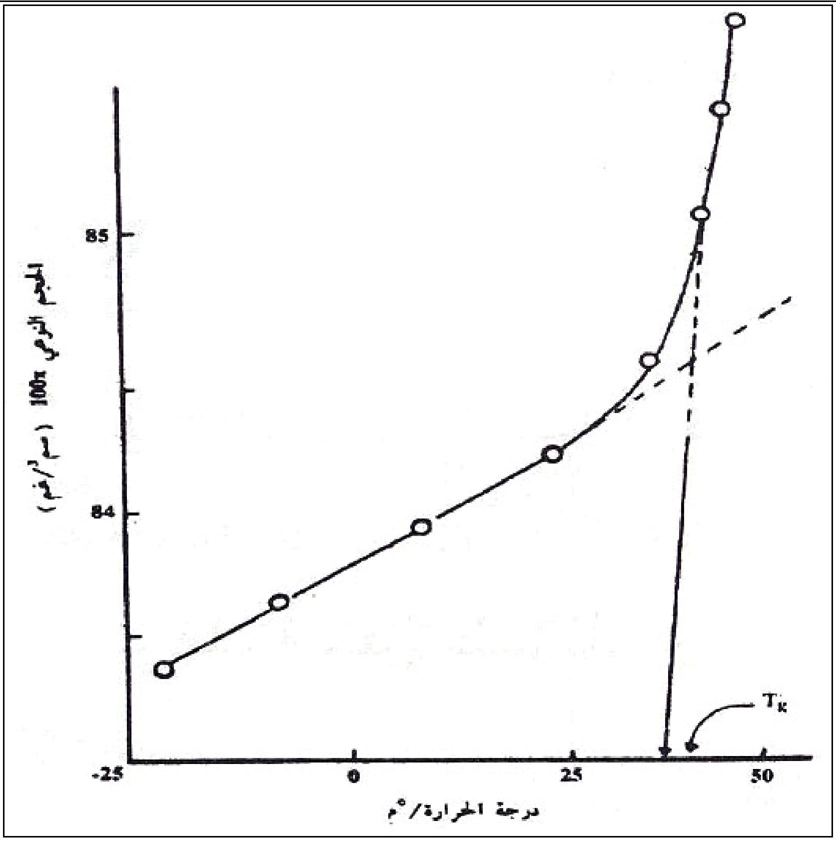
تعريف درجة الإنتقال الزجاجي (T_g)

<u>**هي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر الى الحالة الزجاجية (يتحول من سائل لزج الى مادة صلة قوية أو زجاجية) دون أن تتبلور.**</u>

طرق تعيين درجة الانتقال الزجاجي

- الطرق المعتمدة على قياس التغير الحادث في الحجم مع تغير درجة الحرارة، فيحدث عادة تغير ملحوظ في الحجم عند درجة الإنتقال الزجاجي. وفي الشكل (١) نرى كيفية تغير حجم البوليمر مع تغير درجة الحرارة. ويلاحظ من الشكل (١) أن معامل التمدد (coefficient of expansion) فوق درجة الانتقال الزجاجي هو أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي.
- استخدام الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار (refractive index)، التوصيل الحراري (thermal conductivity)، السعة الحرارية (heat (capacity)، والإنثالبي (enthalpy).

ويمكن استخدام أي من الخصائص السابقة في قياس درجة الانتقال الزجاجي فمثلاً هناك أجهزة عدة تعتمد في قياس الـ T_g على دراسة تغير الإنثالبي مع تغير درجة الحرارة مثل (DSC) و (DTA) وغيرهما.



شكل (١) : إيجاد درجة الإنتقال الزجاجية بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي (خلات الفينيل) بتغير درجة الحرارة (ºC).

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات
Mechanical Properties of Polymers

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص المهمة جداً من الناحية العملية **كالقوة والمتانة والاستطالة والمرونة وغيرها. وتعتمد الخواص الميكانيكية** للبوليمرات على :

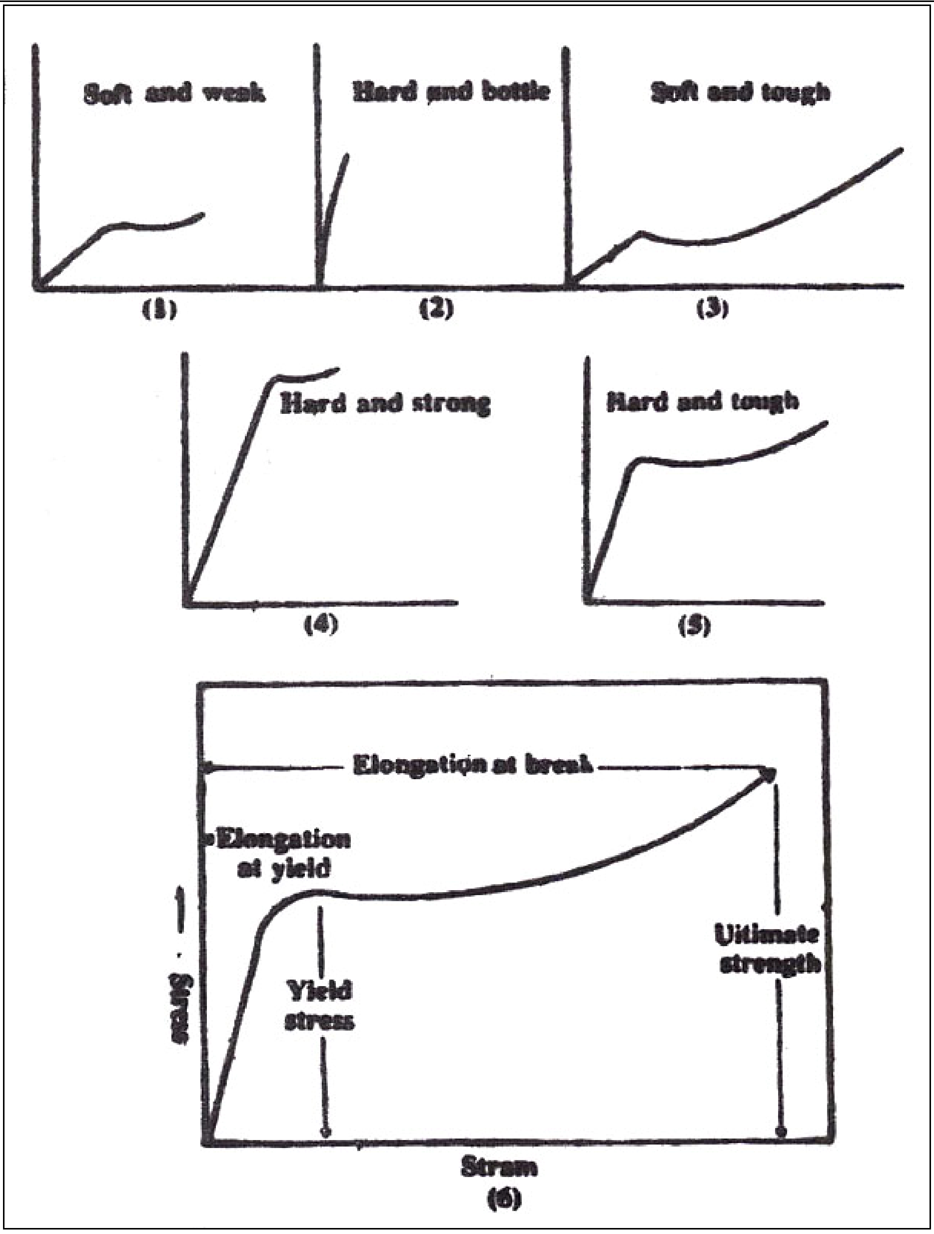
- التركيب الكيميائي للبوليمر
- الوزن الجزيئي للبوليمر
- مقدار القوى الجزيئية بين سلاسل البوليمر
- درجة الحرارة
- الضغط الخارجي
- المواد المضافة للبوليمر (additives).

قوة الشد
Tensile Strength

تعرف قوة الشد (tensile strength) بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب (stretching rate) ثابتة، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج

ذي أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى.

يثبت النموذج في جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ثم يسلط عليه قوة سحب بسرعة مناسبة وثابتة فيقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خطي بياني منحنى يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على النموذج ومقدار الإستطالة (elongation) التي تحدث في البوليمر. وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الإجهاد – التوتر (stress – strain curves) (شكل ٢).



شــكل (٢) : نمــاذج مختلفــة لمنحنيــات الإجهــاد – الإســتطالة (Stress-Elongation) لأصناف بوليمرية مختلفة :

١) البوليمرات الضعيفة اللينة

٢) البوليمرات الهشة Brittle

٣) البوليمرات الصلدة القوية

٤) البوليمرات المرنة القوية

٥) البوليمرات الصلدة المتينة جداً.

٦) الإجهاد والإستطالة للبلاستيكات عامة.

تحليل البوليمرات
Polymer Analysis

يقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات، ابتداء بالتحليل الكيميائي النوعي (qualitative analysis) والتحليل الحراري (thermal analysis) كالثبات الحراري (thermal stability) والمثبتات الضوئية (photostabilizer) ومضادات الأكسدة (antioxidants) والتحليلات الوزنية الحرارية (thermogravimetric) وانتهاء بالدراسات الطيفية شأنها شأن المركبات العضوية.

أهم طرق التحليل للبوليمرات

١) التحليل الحراري (Thermal Analysis)

يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر **تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية** مثل ما يلي :

١) درجة الإنصهار البلورية.

٢) درجة الإنتقال الزجاجية.

٣) درجة البلورة (degree of crystallinity)

وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها :

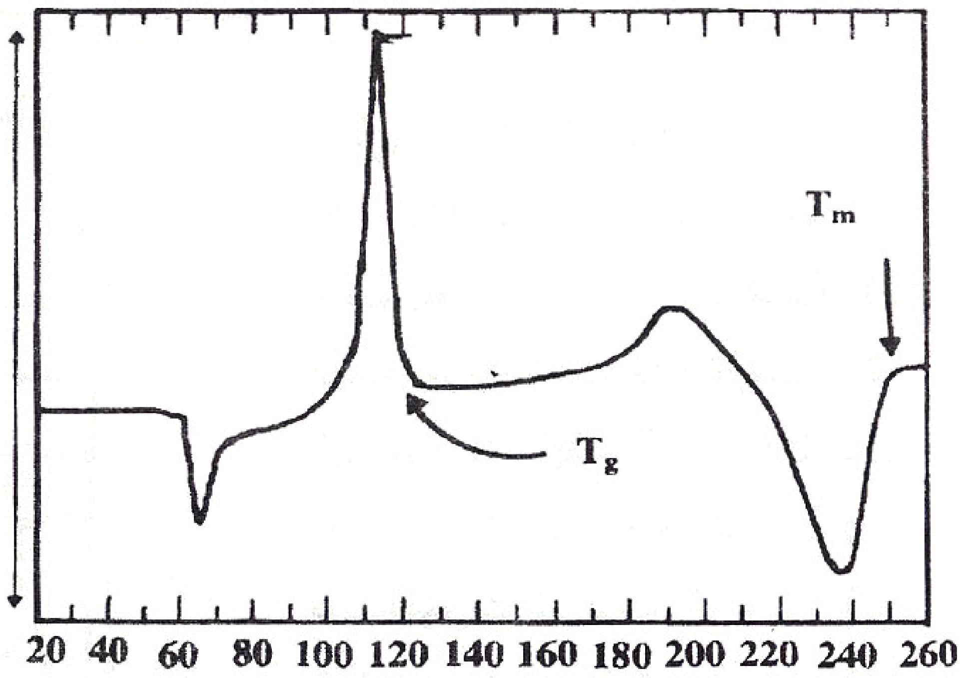
- DTA (differential thermal analysis) (التحليل الحراري التفاضلي)
- DSC (differential scanning calorimetry) (التحليل الحراري الكالوريمتري).

وغيرهما من الأجهزة المتطورة.

وتعتمد هذه الأجهزة على قياس تغير :

- الإنثالبي (enthalpy)
- أو السعة الحرارية (heat capacity)
- أو تغير الحرارة النوعية (specific heat) .

للنموذج موضع الدراسة وغيرها من القياسات. يوضح الرسم بالشكل (٣) نموذجاً للمنحنى الحادث من جهاز (DTA). يبين في الرسم (٣) درجة الإنتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الإنصهار البلورية (T_m) في 120 ºC و 260 ºC على التوالي.

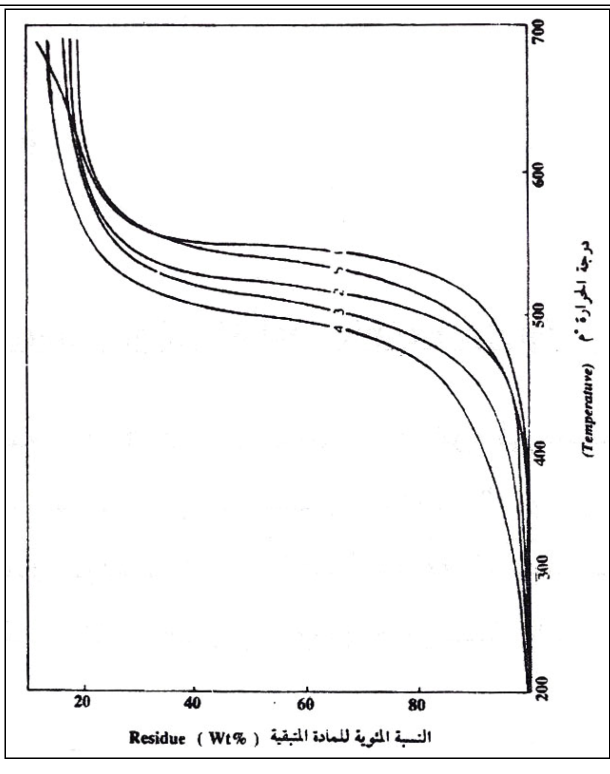


شكل (٣) : نموذج لمنحنى التحليل الحراري DTA لبولي (تيرفثالات الإيثيلين) موضحاً فيه درجة انتقاله الزجاجي، ودرجة الإنصهار البلورية. إن درجة الإنصهار في حوالي درجة (60 ºC) يعزى إلى وجود الشوائب.

٢) التحليلات الوزنية الحرارية
(Thermogravimetric Analysis)

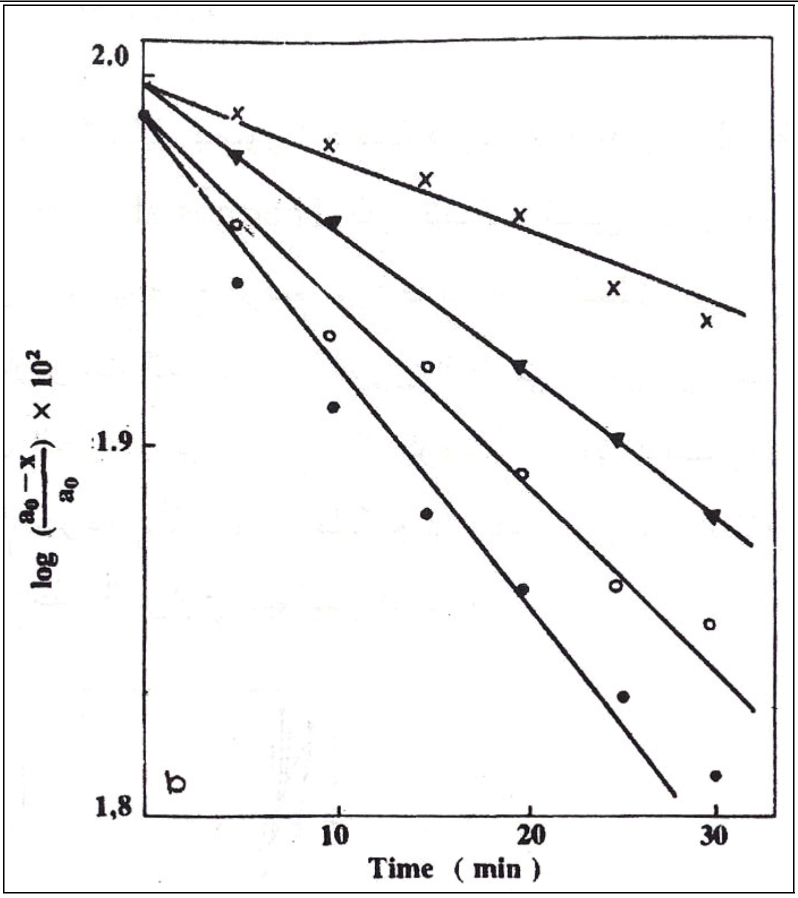
يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير في وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة. ولهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها.

يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة في دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية (thermostabilizers) التي تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري. ويوضح الرسم بالشكل (٤) نموذجاً لمنحنى التحليل الوزني الحراري لبعض البولي كربونات المختلفة في الوزن الجزيئي. من دراسة الأبخرة الناتجة من التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوجرافيا الغازات (chromatography) يمكن معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل الحراري للبوليمر قيد البحث.



شكل (٤) : منحنيات التحليل الحراري الوزني لبولي كربونات البس فينول – أ المختلفة في الوزن الجزيئي.

ويمكـن بواسـطة التحلـيلات الوزنيـة الحراريـة، وفـي درجـات حرارة ثابتـة (isothermal decomposition) **حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط (activation energy) لعمليـة التحلـل**. ويوضـح الرسـم بالشـكل (٥) نمـاذج لمنحنيـات التحليل الحـراري للبـولي كربونـات المختلفـة فـي الـوزن الجزيئـي في درجة حرارة (410 ºC).



شكل (٥) : نماذج لمنحنيات التحليل الحراري الوزني في درجة حرارة (410 ºC) لبولي كربونات مختلفة في الوزن الجزيئي.

٣) التحليل الطيفي للبوليمرات
Spectroscopic Analysis of Polymers

تستخدم الطرق الطيفية (spectroscopic methods) بكثرة في تعيين التركيب الكيميائي للمركبات العضوية واللاعضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة.

يمكن بواسطة الطرق الطيفية :

١) معرفة العديد من المعلومات المهمة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء، والتكاثر والانتهاء.

٢) معرفة درجة التفرع (branching) في السلاسل الجزيئية

٣) معرفة طبيعة التركيب الفراغي للسلاسل البوليمرية

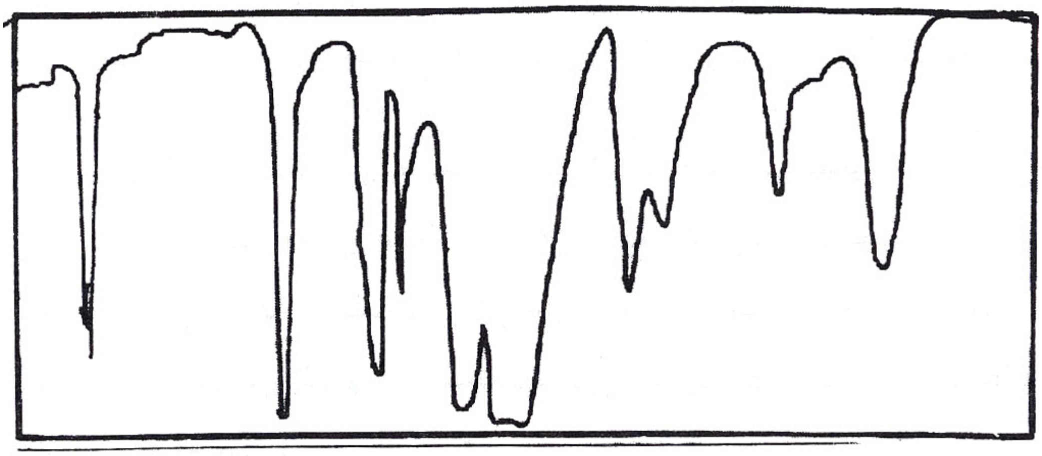
٤) تمييز الأيزميرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضها.

٥) يمكننا بالطرق الطيفية أيضاً معرفة المجاميع النهائية للسلاسل البوليمرية.

وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة في دراسة البلورة في البوليمرات واستعملت طرق أخرى في دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات.

٤) التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء
Analysis by Infra-red Spectra

تستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء في دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظام الفراغي (التكتيكية (tacticity). ويوضح الرسم بالشكل (٦) اختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (ميثيل ميثا أكريلات) باختلاف تكتيكية البوليمر.



شكل (٦) : طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (ميثيل ميثا أكريلات).

٥) الأطياف فوق البنفسجية Ultraviolet Spectra

تختلف أطياف الأشعة فوق البنفسجية عن أطياف الأشعة تحت الحمراء من حيث **أن حزم الإمتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة الأمر الذي يسبب أحياناً تداخل امتصاصات المجاميع، وانطباقها على بعضها، وهذا يحد من الإستفادة من أطياف الأشعة فوق البنفسجية لأغراض التحليل.**

ومع ذلك فلها بعض الإستخدامات التحليلية وخاصة :

١) تشخيص وتحليل بقايا المونومرات في البوليمر.

٢) لتعيين نسبة مضادات الأكسدة المضافة الى البوليمر.

٣) لتعيين المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة الى البوليمر.

٦) أطياف الرنين المغناطيسي
Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

إن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسي (NMR) **من أهم الطرق الطيفية الفعالة اليوم في تحليل وتشخيص البوليمرات** فالـ NMR يستخدم في :

١) تعيين تراكيب البوليمرات

٢) في الحصول على الكثير من المعلومات عن التركيب الفراغي للبوليمر وفي دراسة تكتيكية البوليمرات.

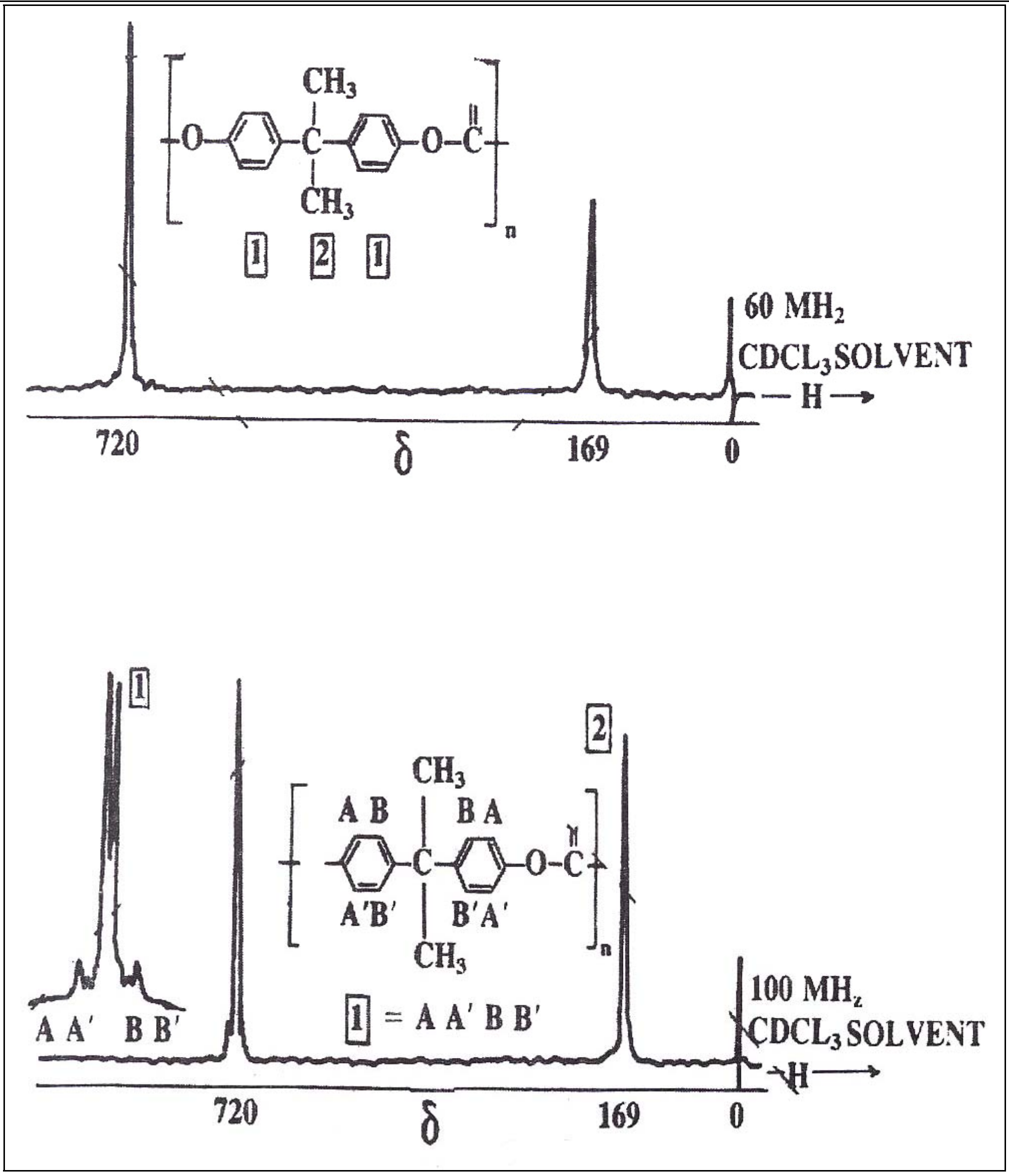
يمكن الإستفادة من أطياف الرنين المغناطيسي في :

١) **تعيين نسبة البلورة**

٢) الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية في الحالة الصلبة

٣) في التحليل الكمي للمركبات.

والشكل (٧) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب.



شكل (٧) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب

الفصل الخامس عشر

اختبارات تمييز البوليمرات

Testing and Characterization of Polymers

الفصل الخامس عشر

اختبارات تمييز البوليمرات

Testing and Characterization of Polymers

سنعرض في هذا الفصل للطرق المعملية المختلفة التي تستخدم في تحليل وتمييز البوليمرات. وهذه الطرق تشمل الطرق الطيفية والطرق الحرارية والطرق الميكانيكية والطرق الميكروسكوبية وطرق استخدام أشعة إكس بالإضافة إلى الطرق الكيميائية والفيزيائية. وتعتبر معرفة طرق التحليل والتمييز هذه من ألزم الواجبات على الدارس لعلم البوليمرات نظراً لأهميتها بالنسبة لاختبارات ضبط جودة البوليمرات للاستخدام الصناعي. وفي العادة فإن كيميائي البوليمرات عند التحاقه بالعمل في الصناعة فإن أول واجباته الوظيفية تبدأ بالعمل في معمل ضبط الجودة الملحق بالمصنع ومن خلال عمله هذا يمكنه التعرف على خواص البوليمرات المختلفة التي ينتجها أو يستخدمها المصنع.

أولاً : الطرق الطيفية لتمييز البوليمرات
Spectroscopic Methods

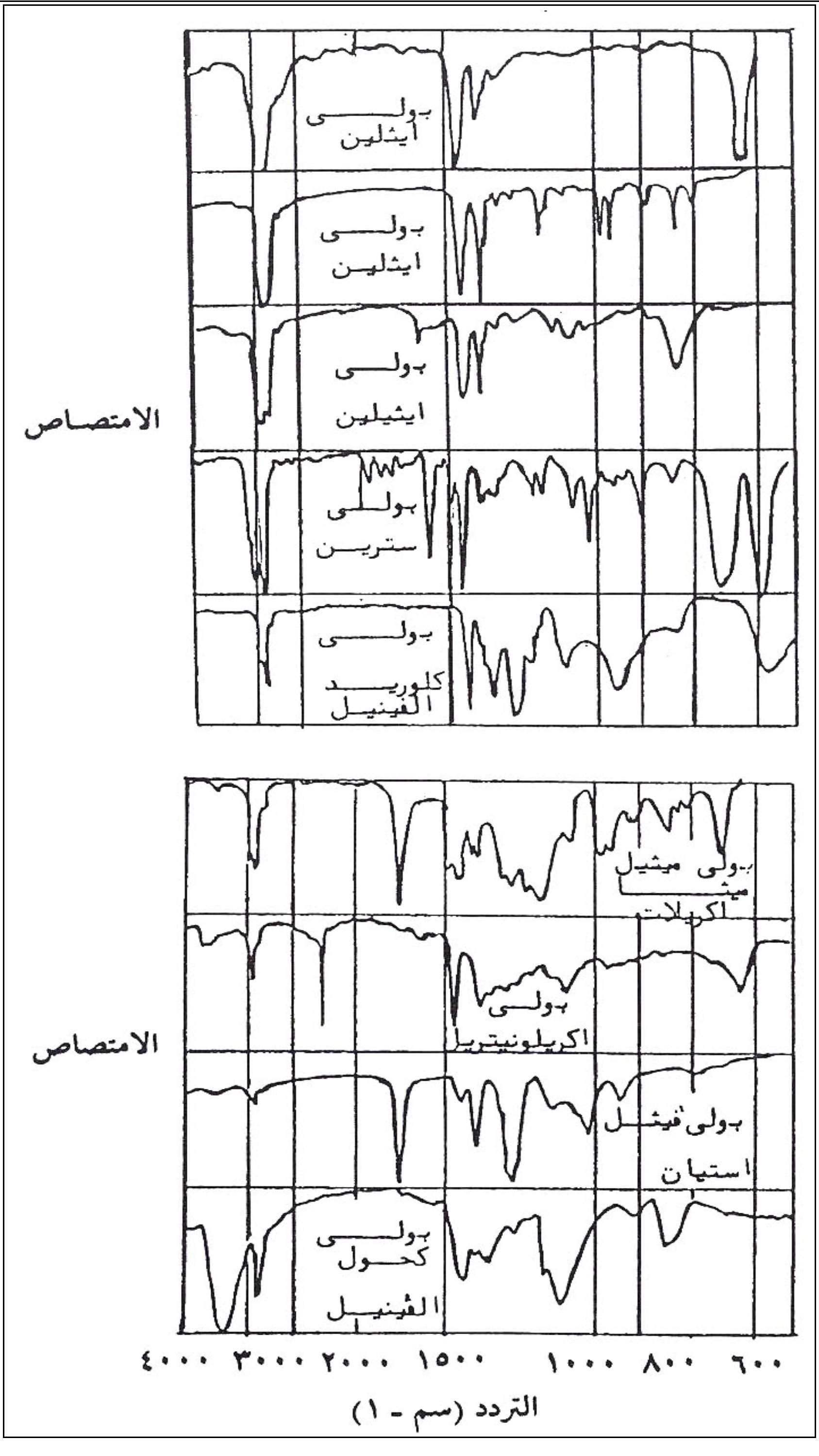
١) طيف الأشعة تحت الحمراء
Infrared Spectroscopy

تستخدم طرق التحليل بالأشعة تحت الحمراء على المواد الصلبة والمـواد السـائلة وكـذلك المـواد الغازيـة. ويوجـد لـذلك أوعيـة (خلايـا) للتحليـل تناسـب كـل شـكل مـن أشـكال المـادة. ملحقـة بالأجهزة الخاصة بفحص طيف الأشعة تحت الحمراء.

ونظـراً لأن البـوليمرات تمـتص كثيـراً فـي منطقـة الأشـعة تحـت الحمراء، **لذلك يلزم عمل عينة قياس في صورة فيلم رقيق جداً من البـوليمر حتـى يمكـن الحصـول علـى كميـة امتصـاص قليلـة نسـبياً تظهـر فـي المـدى المقـروء لخريطـة طيـف الامتصـاص** ويمكن كذلك تحضير عينة القياس بأخذ قطرة من محلول مخفف مـن البـوليمر فـي مـذيب مناسـب، أو بضـغط قـرص بجـزء مـن البوليمر مع بروميد البوتاسيوم (KBr disc).

الكشف عن المجموعات الكيميائية المميزة في تركيب البوليمرات

الشكل (١) يوضح أماكن التردد الذي تمتص عندها الوصلات الكيميائية والمجموعات المألوفة في منحنيات الإمتصاص لبعض البوليمرات الصناعية المألوفة في مجال طيف الأشعة تحت الحمراء (absorption spectra).



شكل (١) : منحنيات امتصاص أشعة (IR) لبعض البوليمرات المألوفة

وكـذلك فــي الجـدول (١) أمثلــة للامتصاصــات المميـزة لـبعض البوليمرات.

جدول (١) : أمثلة للإمتصاصات المميزة لبعض البوليمرات

البوليمر	رابطة الإمتصاص	طول الموجة عند قمة الإمتصاص (تردد) cm^{-1}
البولي إيثيلين	(C-H) في مجموعة (CH_2)	٣.٤ (امتصاص الشد)
	(C-H) في مجموعة (CH_2)	٦.٨ (امتصاص الثني)
	(C-H) في مجموعة (CH_3)	٧.٢٥ (امتصاص الثني)
	المناطق غير المتبلورة	٧.٣٠ (امتصاص الثني)
	(C-H-) في مجموعة (CH_2)	١٣.٩ (امتصاص تأرجح) لمجموعات متتابعة من (CH_2)
المطاط الطبيعي	-(C = C)-	٥.٦ (امتصاص الشد)
بولي ميثيل ميثا أكريلات	(C = O)	٥.٨ (امتصاص الشد)
	(-O-)	٨.٩ (امتصاص الشد)
بولي ستيرين		٦.٢ ، ٦.٧ (امتصاص الشد)
بولي كلوريد الفينيل	-(-CH-Cl)	١٤.٤ ، ١٣.٣ (امتصاص الشد)
النايلون	مجموعة (الببتيد)	١٤.٥ (امتصاص الشد)
التفلون	(C-F)	٨.٢ ، ٨.٣ (امتصاص الشد).

تأثير تبلور البوليمرات على طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء

يمكن أن يختلف طيف الإمتصاص للأشعة تحت الحمراء للبوليمر الواحد في الأماكن المتبلورة عنه في الأماكن غير المتبلورة من البلمرة، ويعزى هذا الى سببين على الأقل :

أولاً :
وجود الترابط البيني بين جزيئات البوليمر في المناطق المتبلورة يمكن أن يؤدي إلى انقسام قمم الإمتصاص أو تضييقها.

ثانيًا :
قد توجد تشكلات لجزيئات البوليمر في المناطق غير المتبلورة ولا توجد في الأماكن المتبلورة.

مثال ذلك :

- إذا أخذنا في الاعتبار أن الوصلة ($-O-CH_2-CH_2-O-$) في بوليمر البولي إيثيلين تيرفثالات (البولي استر) والتي يتكرر وجودها في كل وحدة تركيبية متكررة تكون دائماً في الأماكن المتبلورة في الوضع الفراغي المنتظم Trans، ولكنها توجد في الوضع الفراغي غير المنتظم وهو وضع الجوش (gaushe) في مصهور البوليمر غير المتبلور. ولذلك فهناك

امتصاصات خاصة لكل وضع أمكن تمييزها في طيف البولي أستر في حالة البوليمر المتبلور، وفي حالة البوليمر المصهور غير المتبلور.

- وكمثال آخر فإن **مجموعة الفينيل** تمتص عند تردد مختلف اعتماداً على وضعها التركيبي ووضعها التشكيلي في الفراغ كما تظهر في الجدول (٢).

جدول (٢) : مجموعة الفينيل تمتص عند تردد مختلف اعتماداً على وضعها التركيبي ووضعها التشكيلي في الفراغ

اسم المجموعة	الصيغة	طول الموجة عند قمة الإمتصاص cm^{-1}
مجموعة فينيل	$RCH = CH_2$	10.1 , 11
ترانس فينيل	$RCH = CHR$	10.4
سيس فينيل	$RCH = CHR$	14.2
مجموعة فينيلدين	$RRC = CH_2$	11.3
مجموعة فينيلدين	$RCC = CHR$	12.0

٢) طيف رنين النواة المغناطيس

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscope (NMR)

استخدام طرق (NMR) في تحليل حالات البوليمرات يعطي قياساً لأنواع التشكلات المختلفة التي يمكن أن تتخذها سلسلة البوليمر في الفراغ (chain configurations)، وكذلك يمكن أن تعطي صورة عن التركيب الدقيق داخل جزيئات البوليمر.

والتقنيـة الخاصـة باسـتخدام (NMR) تعتمـد علـى خاصـية دوران نواة الهيدروجين (proton) حول نفسها (spin) وعندما تعرض المركبات التي تحتوي على هذا البروتون إلى مجال مغناطيس قوي فإن هذا المجال المغناطيس القوي يعمل على فصل طاقة دوران النواة إلى مستويين :

أحدهما يمثل طاقة الدوران في اتجاه المجال، والآخر يمثل طاقة الدوران في الإتجاه المضاد، وينتج عن الإنتقال بين المستويين إما امتصاص أو إخراج طاقة.

وبالإضافة إلى نواة الهيدروجين فإن أي نواة أخرى يكون كل من عددها الذري وعدد الكتلة لها عدداً غير صحيح يمكن أن تعطي نفس التأثير، ومثال ذلك (^{13}C)، (^{17}O)، (^{19}F) والقيم التي نحصل عليها من دراسات (NMR) تنتج من تأثر خط رنين الانتقال للبروتون عند حدوث حركة للجزيء.

وتتأثر أماكن ظهور خطوط الرنين هذه بالمجالات المغناطيسية الصغيرة التي تنتج من المجموعات الذرية المجاورة للبروتون في المركب تحت الفحص. **وقد اتفق على استخدام وحدة قياس تمثل الصفر أو نقطة المرجع يمكن القياس منها، وهي عبارة عن طيف مادة مرجع قياسه هي مركب (تترا ميثيل سيلان)**

وعلـى أسـاس أن وحـدة القيـاس المسـتخدمة هـي جـزء واحـد فـي المليون بالنسبة للتغير من قوة المجال المغناطيسي.

مقاييس الإزاحة الرنينية للبروتون

هنـاك مقياسـان لقيـاس الإزاحـات الرنينيـة للبروتـون المسـماة بالانتقال الكيميائي (chemical shift).

أ) مقياس دلتا δ Scale

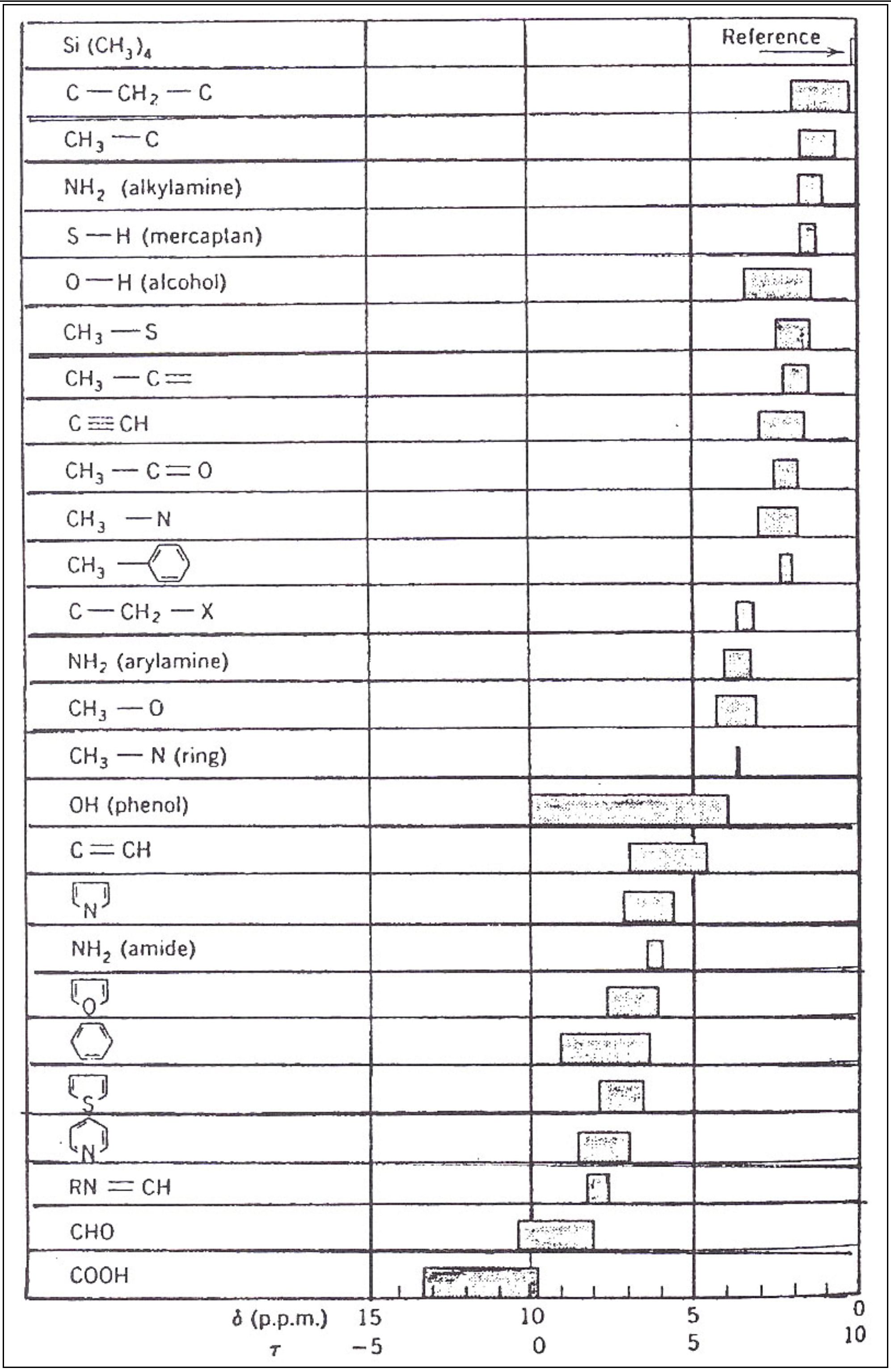
ويظهر طيف مركب تترا ميثيل سيلان عند نقطة (صفر) لهذا المقياس.

ب) مقياس تاو τ Scale

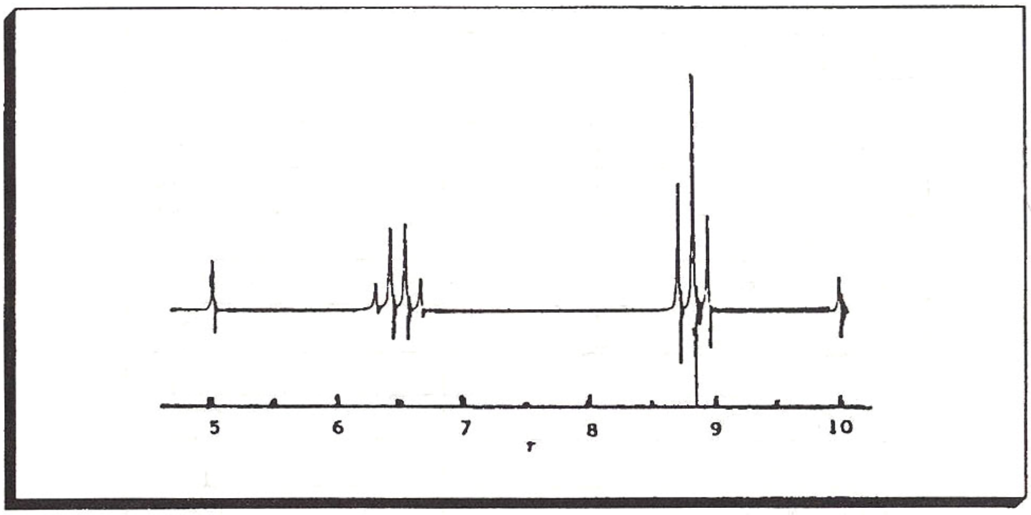
ويظهر طيف مركب تترا ميثيل سيلان عند نقطة (10) لهذا المقياس ولذلك فإن العلاقة هي :

$$\delta = 10 - \tau$$

ويوضح الجدول (شكل ٢) كمية الإنتقال الكيميائي لمركبات تحتوي على البروتون مألوفة من البوليمرات المعروفة. كما يوضح شكل (٣) طيف (NMR) لمركب بسيط هو مركب فورمات الإيثيل للمقارنة.



شكل (٢) : الإنتقال الكيميائي لمركبات تحتوي على البروتون من البوليمرات المألوفة



شكل (٣) : طيف NMR لمركب فورمات الإيثيل

وفي حالة البوليمرات يمكن أن يكون طيف (NMR) معقداً للغاية ويصعب تفسيره. ولذلك فهناك طريقتان عمليتان تستخدمان لتسهيل القياس في حالة البوليمرات

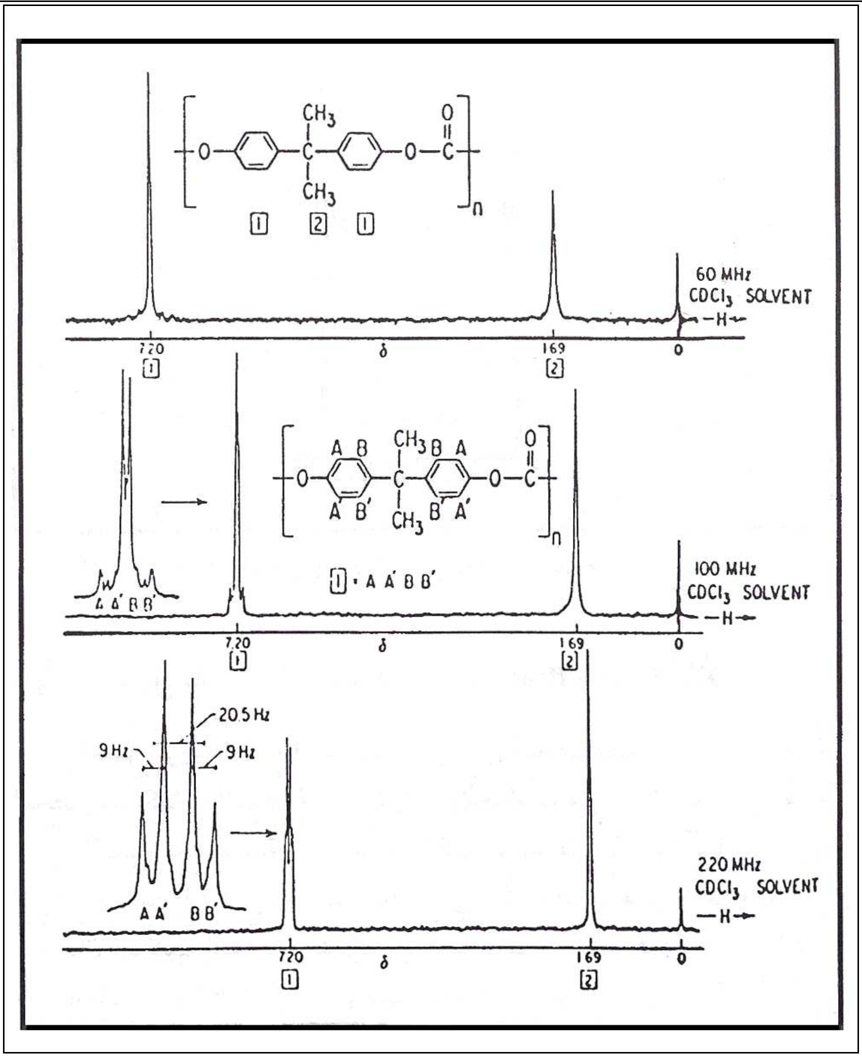
الطريقة الأولى :

يستخدم فيها مجال مغناطيسي قوي جداً من (60,000 – 22,000 جوش) بالمقارنة بقوى مدى (10,000) جوش للمجالات المستخدمة سابقاً.

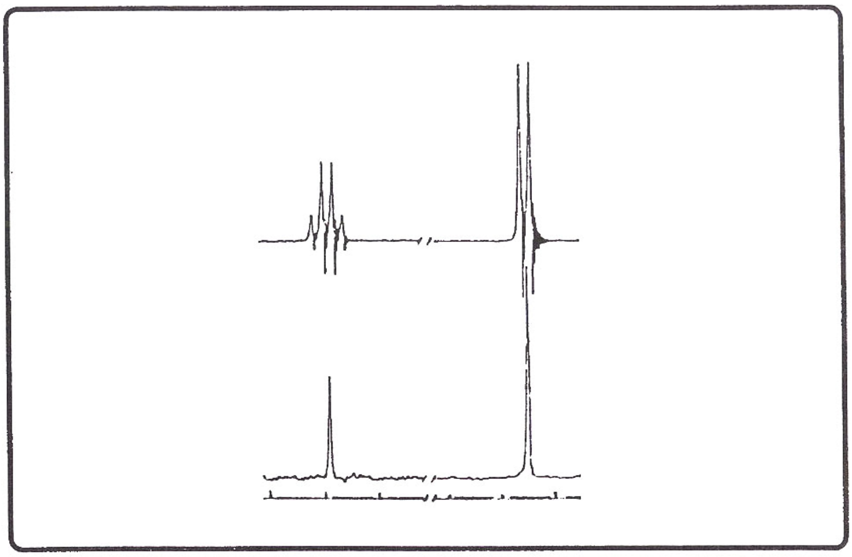
ويظهر في الشكل (٤) طيف (NMR) لبوليمر البولي كربونات يوضحه الفرق في استخدام الطريقة الجديدة والقديمة.

الطريقة الثانية الحديثة

تعتمد على الرنين المزدوج (double resonance) وفي هذه الحالة يستخدم مجال ثان يتردد بطول موجات الراديو والذي يساعد بدوره على إزالة التداخل بين خطوط الأطياف المتعددة (multiplet) ويحولها إلى خطوط بسيطة كما يتضح في الشكل (٥).



شكل (٤) : طيف NMR لبوليمر البولي كربونات



شكل (٥) : الرنين المزدوج

طيف رنين الإلكترون المغناطيس

Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR)

ويستخدم هذا النوع من التحليل الذي يشبه طريقة (NMR) **للكشف عن وجود الشقوق الحرة** (free radicals) التي تتميز بلحظتها المغناطيسية التي تنتج من الإلكترون الوحيد الذي تحمله. وبقياس الخواص المغناطيسية للمواد التي تحتوي على الإلكترون الحر تعطي قياساً لتركيز هذه الشقوق الحرة في المركب تحت الفحص. **وعلى عكس طريقة (NMR) فإن استخدامات (EPR) على البوليمرات محدود جداً لأن استخدامها يحتاج الى كثير من التفسيرات النظرية قبل فهم النتائج بصورة مرضية.**

ثانيًا : التحليل بأشعة إكس
X-Rays Diffraction Analysis

تعتبر طريقة التحليل بأشعة إكس من الطرق الهامة جداً بالنسبة **لفحص التشكلات المنتظمة من الذرات والجزيئات من خلال تداخل أشعة إكس الكهرومغناطيسية مع هذه التشكلات لتعطي تأثيرات انعكاسية للتركيبات الداخلية** التي يكون أبعادها في حدود طول موجة أشعة إكس.

- إذا كان التركيب الداخلي يتكون من تجمعات منتظمة كما في البلورات، فإن انعكاسات التداخل تظهر بصورة حادة بمعنى أن الأشعة لا تتشتت أو تنكسر إلا في حدود قياس محددة وبمعلومية هذه الحدود يمكن تكوين صورة عن هندسة الجسيمات التي تشتت الأشعة وبالتالي تركيب العينة المعرضة للتحليل بالأشعة. **ونظراً لأن طول موجة أشعة إكس تساوي طول الرابطة بين الذرات في البلورات لذلك يستخدم التحليل بأشعة إكس لفحص التركيب المتبلور للبوليمرات.**

الطريقة المعملية

تنتج أشعة (X) من انعكاس شعاع من الإلكترونات مشحونة بفولت عال عندما يسقط على سطح معدني في أنبوبة مفرغة، وشعاع إكس الذي ينتج يمر من الأنبوبة خلال نافذة من الميكا أو البريليوم.

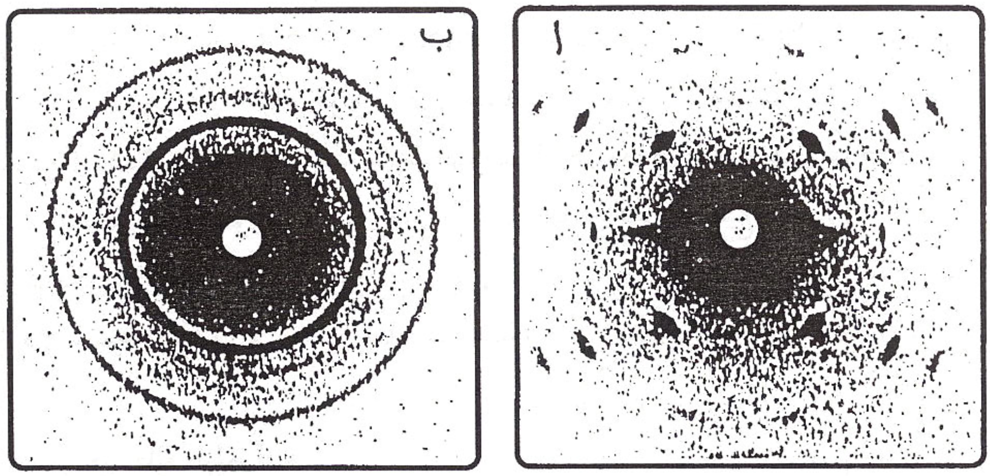
ويعتمد طول موجة أشعة إكس الناتجة على **نوع السطح المعدني ومقدار الفولت الذي تشحن به الإلكترونات** كما يمكن انتاج أشعة إكس بطول موجة موحد (monochromatic X-Rays). ويكشف عن أشعة (X) المشتتة من عينة ما بتأثيرها على فيلم فوتوغرافي حساس أو بواسطة مسجل للأشعة مع مكبر إلكتروني. والعينة المفحوصة تكون في صورة بلورة واحدة وفي هذه الحالة فإن البلورة توضع أمام الأشعة وتدار على جميع محاور الحركة وقد تكون العينة على صورة مسحوق لبلورات صغيرة جداً وهي الطريقة الأكثر شيوعاً ولكنها لا تعطي تفاصيل دقيقة مثل استخدام البلورة الكبيرة.

التطبيق لأشعة (X) في حالة البوليمرات

تحضر عينة البوليمر للتحليل أشعة إكس في شكل فتيلة صغيرة (fiber) تصنع من البوليمر وذلك بدلاً من فحص بلورة واحدة من البوليمر حيث أنه ليس من السهل عمل هذه البلورات من البوليمرات وحتى لو حضرت تكون صغيرة جداً في حجمها. وفتيلة البوليمر تنتظم فيها الأماكن المتبلورة على اتجاه المحور الرئيسي (الطولي) للفتيلة، وهذا التنظيم يشبه التنظيم الذي يتم عنده دوران بلورة واحدة على جميع المحاور. وفي هذا التنظيم فإن شكل التشتت لأشعة إكس يأخذ أقصاه على شكل حلقات متعامدة على المحور الطولي للفتيلة وتسمى الخطوط الطبقية (layer lines).

- **في حالة البوليمرات غير المتبلورة أو غير المنتظمة** (unoriented) فإن صورة التشتت لأشعة إكس بعد مرورها في عينة البوليمر **تظهر فيها الخطوط الطبقية على شكل حلقات كاملة الاستدارة حول مركز الشعاع** (شكل ٦ ب) وتشبه في ذلك صورة الأشعة المشتتة من مساحيق المركبات، ذات الوزن الجزيئي الصغير
- **وفي حالة البوليمر المتبلور** (الذي تنتظم فيه الجزيئات السلسلية) فإن صورة تشتت الأشعة **تظهر على شكل بقع أو**

نقـاط أو أقـواس صـغيرة أنظـر شـكل (٦ أ) وهـذه الصـورة تقترب من الصورة المشتتة من بلورات المركبات ذات الـوزن الجزيئي الصغير، ويمكن بقياس توزيع هذه الأقواس الصـغيرة (arcs) فيمـا يسـمى بالوظـائف التوزيعيـة (distribution) حساب درجة التبلور للبوليمرات.



شكل (٦) : صورة أشعة (X) لبوليمر متبلور (أ) وآخر غير متبلور (ب)

ومـن فحـص البـوليمرات بأشـعة إكـس يمكـن اسـتنباط صـورة محددة عن الوحدة التركيبيـة المتكررة لجزيء البـوليمر. ومـن المعـروف أن تركيـب البـوليمرات يعتمـد علـى تكـرار الوحـدات التركيبية المتكررة على طول الجزيء. لذلك فإن البلورات في البـوليمرات تتميـز بالمسـافات المتكـررة لهـذه الوحـدات (repeat distances) ويمكن تقدير هذه المسافات المتكررة في

صـورة الأشـعة لهـذه البلـورات بقيـاس المسـافة بـين الخطـوط الطبقية.

فمثلاً في حالة بلورة البولي إيثيلين فإن المسافة المتكررة، عندما قيست بتحليل أشعة إكس ووجدت مسافة مساوية (2.55 A)، وهذه المسافة هي بالفعل المسافة التي تفصل بين وحدة تركيبية متكررة للإيثيلين في تركيب خطي على شكل خط متعرج (zig-zag) (نتيجة لوجود زاوية 109^o وهي زاوية التتراهيدرون لذرة الكربون).

وبالرغم من أن تحديد المسافة المتكررة في البوليمرات من صورة الأشعة ليس أمراً صعباً، **إلا أن تحديد حجم الوحدة التركيبية المتكررة نفسها يعتبر عملاً فى غاية الصعوبة**. وفي العادة يمكن اشتقاق الوحدة التركيبية المتكررة من أبعاد الخلية الوحدة (unit cell)، وهي أصغر تركيبة هندسية والتي يمكن بتكرارها تكوين الشكل البلوري المتوقع في الثلاثة أبعاد.

ويمكن تحديد أماكن الذرات في الخلية وحسابها من الشدة النسبية للأشعة المشتتة. ولكن بصفة عامة فإنه من الصعب استكمال الصورة من تحليل أشعة إكس فقط، ويحتاج الأمر إلى معلومات إضافية من مصادر تحليلية أخرى مثل حساب طول الروابط (bond length) وقيمة الزاوية بين الروابط وترتيب الذرات

على طول جزيء البوليمر والذي يمكن معرفته من التركيب الكيميائي للبوليمر.

ثالثاً : استخدام الميكروسكوب في تحليل البوليمرات
Microscopic Method

١) الميكروسكوب الضوئي
Light Microscope

أ) ميكروسكوب الضوء المنعكس
Reflected – Light Microscope

ويفيد هذا الميكروسكوب بصورة هامة في حالة فحص الشكل الخارجي للبوليمرات الصلبة غير الشفافة.

ب) الميكروسكوب بالضوء المنقول
Transmitted – Light Microscope

وهذا الميكروسكوب يصلح لفحص أفلام البوليمرات الرقيقة ويدخل في هذا المجال فحص البوليمرات المتبلورة باستخدام الضوء المستقطب (polarized light) وذلك نظراً لقدرة الأماكن المتبلورة من تدوير مستوى الضوء المستقطب، ويصلح هذا الفحص تركيبات البوليمرات المتبلورة المعروفة باسم السفيروليت كما أن الفحص تحت الضوء المستقطب يصلح لتعيين درجة الانصهار عند تسخين البوليمر وهو تحت الفحص حتى تختفي كل ألوان تداخل المناطق المتبلورة وتدل على

الانصـهار ويسـتخدم لـذلك ميكروسـكوب لـه قاعـدة فحـص يمكـن تسخينها (Hot Stage).

ج) ميكروسكوب الضوء المتداخل Interference

والذي يسمح بقياس السمك حتى مدى أنجسترونات قليلة. ويصلح لفحص بلورة منفردة للبوليمر مثل بلورة البولي إيثيلين.

٢) الميكروسكوب الإلكتروني Electron Microscope

أصـبح الميكروسـكوب الإلكترونـي مـن أقـوى الأجهـزة الميكروسكوبية لدراسة تركيب البوليمرات المتبلورة حيث يمكن مشاهدة البلورة الواحدة من البوليمر.

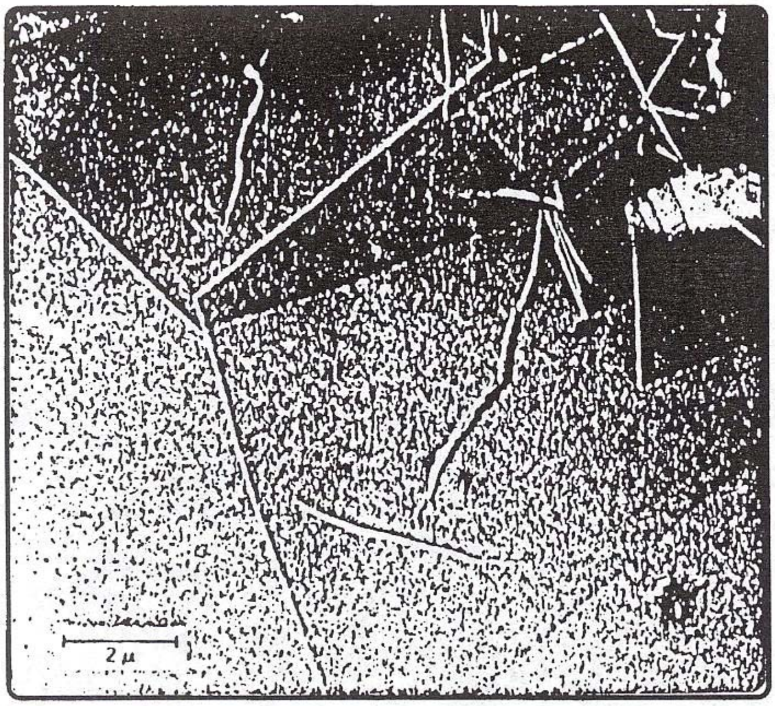
مشكلة استخدام الميكروسكوب الإليكتروني :

توجـد مشـكلة خطيـرة عنـد الفحـص بالميكروسـكوب الإلكترونـي وهـي **الإتـلاف الذي يمكـن أن تتعرض لـه عينـة البوليمر نتيجـة لاختـراق شـعاع الإلكترونـات بهـا**. وهـذه المشـكلة يمكـن التغلـب عليها **إما :**

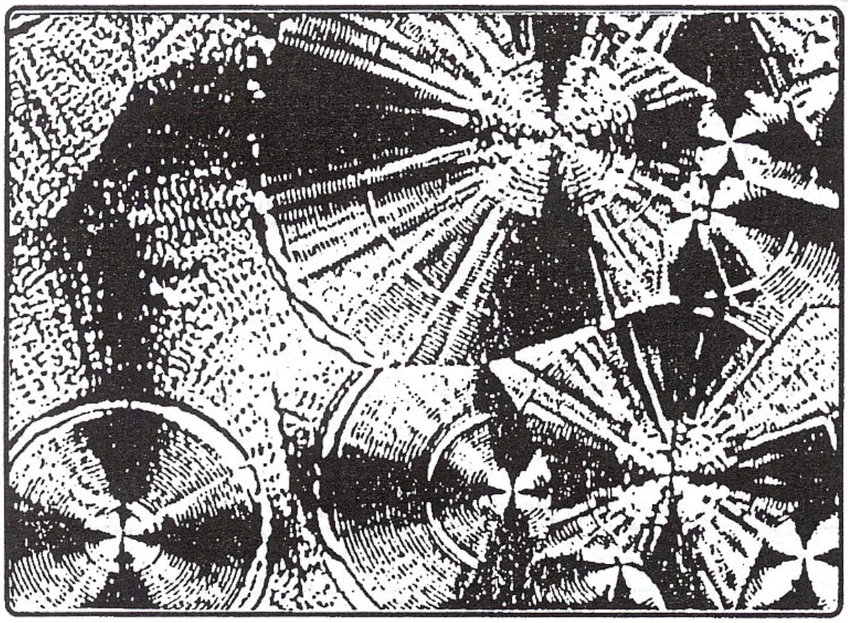
- **بتبريد العينة أثناء فحصها**
- **أو اسـتخدام فـرق جهـد (فولـت) متزايـد، (accelerating voltage).**

في عام ١٩٦٥م صنعت الأجهزة الخاصة بالميكروسكوب الإلكتروني لفحص المسح الشامل (scanning electron microscope) والذي فيه يتحرك شعاع من الإلكترونات على كل سطح العينة المعتمة ومن تشتت الإلكترونات نتيجة التصادم على العينة تنتج صورة تليفزيونية عن العينة تحت الفحص تظهر في الثلاثة أبعاد.

وفي الأشكال (٧، ٨، ٩، ١٠) تظهر صورة مأخوذة من فحص لميكروسكوب الإلكتروني للتركيب الداخلي لعدة مواد بوليمرية.



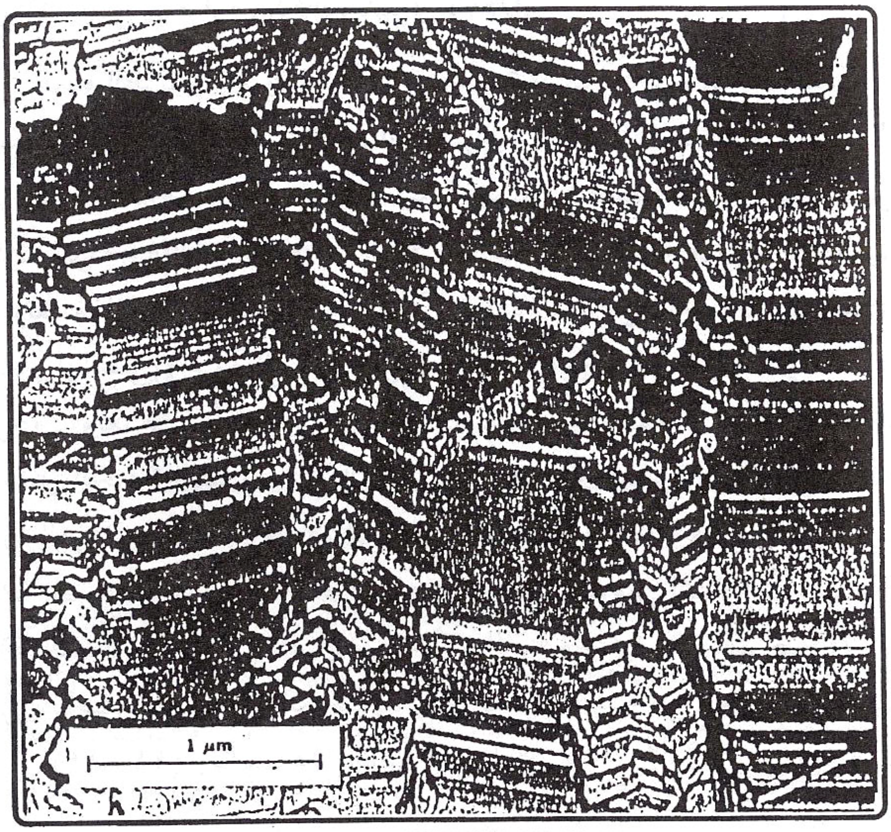
شكل (٧) : صورة بلورة منفردة من البولي إيثيلين كما تشاهد بالميكروسكوب الإلكتروني.



شكل (٨) : صورة مقطعة من البلورات الكروية (السفيروليت) كما تشاهد بالميكروسكوب الإلكتروني



شكل (٩) : صورة الميكروسكوب الإلكتروني لروابط الوصل بين المناطق المتبلورة من جزيئات البوليمر



شكل (١٠) : صورة الميكروسكوب الإلكتروني لتجمعات البلورات

رابعاً : التحليل الحراري
Thermal Analysis

تعتبر طرق التحليل الحراري، تتويجاً للتقدم الكبير الذي حدث في مجال تحليل البوليمرات وتمييزها. وقد بدأ هذا النوع من التحاليل عام ١٩٦٢م عند صنع أول جهاز للتحليل الحراري بواسطة شركة (Du Pont-Perkin Elmer) وبعدها **توسع وتنوع إنتاج الأجهزة المختلفة لطرق التحليل الحراري وهي :**

١) طرق الفحص التفاضلي الكالوريمتري (DSC)

differential scanning calorimeter

٢) طرق التحليل الحراري التفاضلي DTA

differential thermal analysis

٣) التحليل الحراري الوزني (TGA)

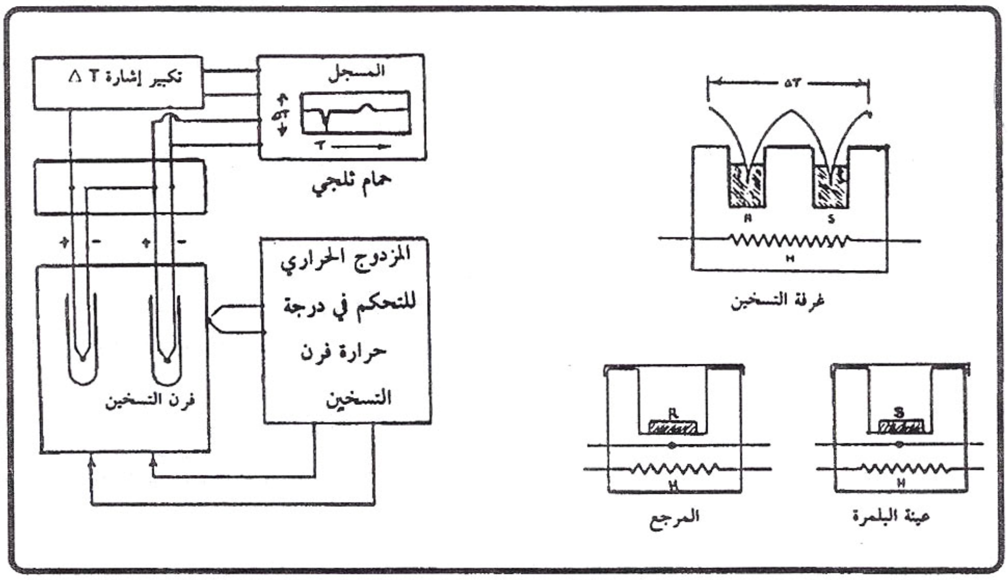
thermogravimetric analysis

٤) التحليل الحراري الميكانيكي (TMA)

thermomechanical analysis

١) طريقة التحليل الحراري الكالوريمتري
(DSC Differential Scanning Calorimeter)

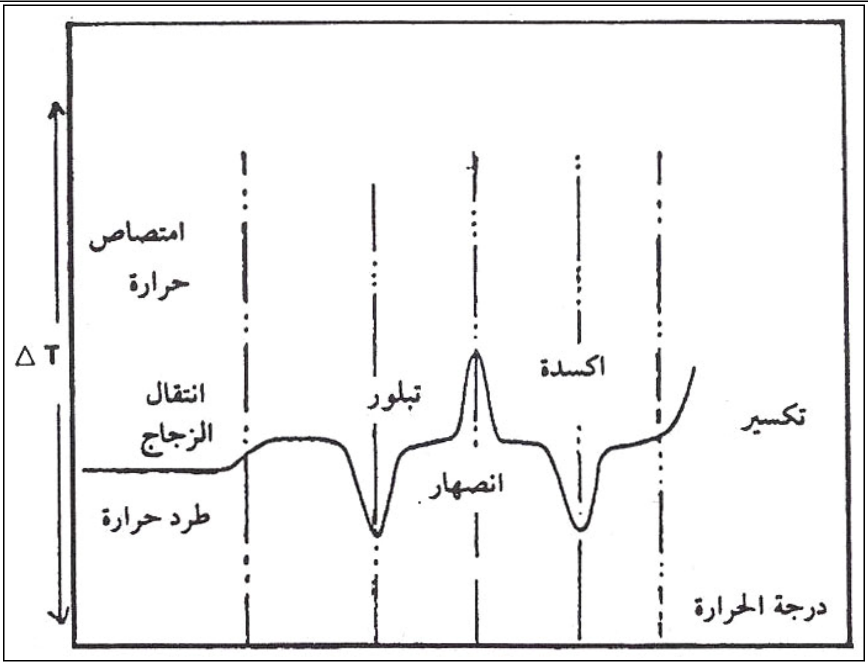
هذه الطريقة وطريقة (DTA : differential thermal analysis) جاءت تطويراً لاستخدامات المسعرات القديمة التي كانت تقيس الحرارة النوعية والإنثالبي لحالات الانتقال الحراري كعلاقة مع درجة حرارة العينة. ويستخدم لهذه الطريقة جهاز خاص ابتكرته شركة (Perkin – Elmer) الأمريكية **حيث توضع قطعة صغيرة من العينة في بوتقة مغلقة من الألومينيوم** وتثبت في وحدة التسخين بالجهاز، وفي مكان مجاور لها على وحدة التسخين توضع بوتقة مماثلة فارغة وتعمل كمادة المرجع. وبعدها يبدأ تسخين كل من العينة والمرجع بمعدل تسخين منتظم في مدى الحرارة المطلوب. وبالجهاز دائرة خاصة لقياس الفرق بين درجة حرارة العينة ودرجة حرارة مادة المرجع لمد أيهما بالطاقة حتى تظل للعينة ولمادة المرجع نفس درجة الحرارة. ونتيجة لذلك ترسل إشارة تتناسب مع الطاقة المعطاة وتعبر عن الفرق بين حرارة العينة وحرارة مادة المرجع (ΔT) والتي تسجل على محور المنحنى الصادي الذي نحصل عليه من الجهاز كما في شكل (١١).



شكل (١١) : جهاز التحليل الحراري (DTA), (DSC)

ويظهر هذا الفرق في شكل (١٢) في صورة :

- **قمة متجهة إلى أعلى** إذا كان الانتقال الحراري الذي تم مصحوباً بامتصاص الحرارة (endotherm) مثل حالة درجة الانصهار (T_m)، حالة درجة الزجاج (T_g).
- **أو قمة تتجه إلى أسفل** إذا كان الانتقال الحراري مصحوباً بطرد الحرارة (exotherm) كما يحدث في حالة تنظيم الجزيئات في شكل متبلور خلال عملية التسخين (crystallization). وهذا الفرق (ΔT)يظهر على محور المنحنى الصادي وتظهر درجة حرارة العينة على المحور الآخر(السيني).

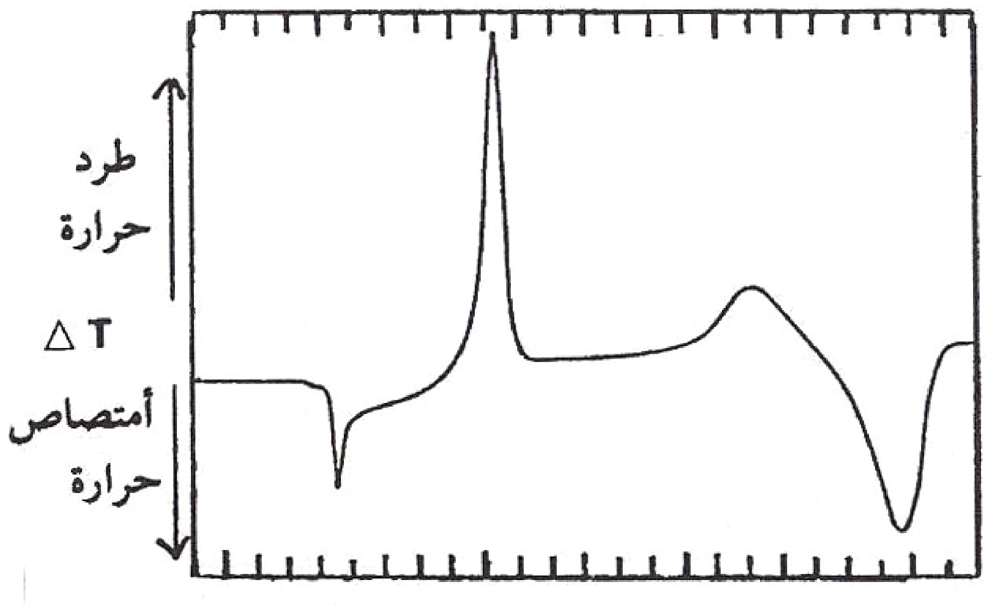


شكل (١٢) : منحنى التحليل الحراري من (DSC)

٢) طريقة التحليل الحراري التفاضلي

DTA : Differential Thermal Analysis

وهذه الطريقة تشبه الطريقة المشروحة أعلاه كما أن المنحنى الذي نحصل عليه من هذه الطريقة يشبه المنحنى الذي نحصل عليه من جهاز DSC ، **والفرق بين الطريقتين هو أنه في طريقة (DTA)** يقاس الفرق بين درجة حرارة العينة ومادة المرجع مباشرة ويسجل على المحور الرئيسي (الصادي) من المنحنى كما في الشكل (١٣).

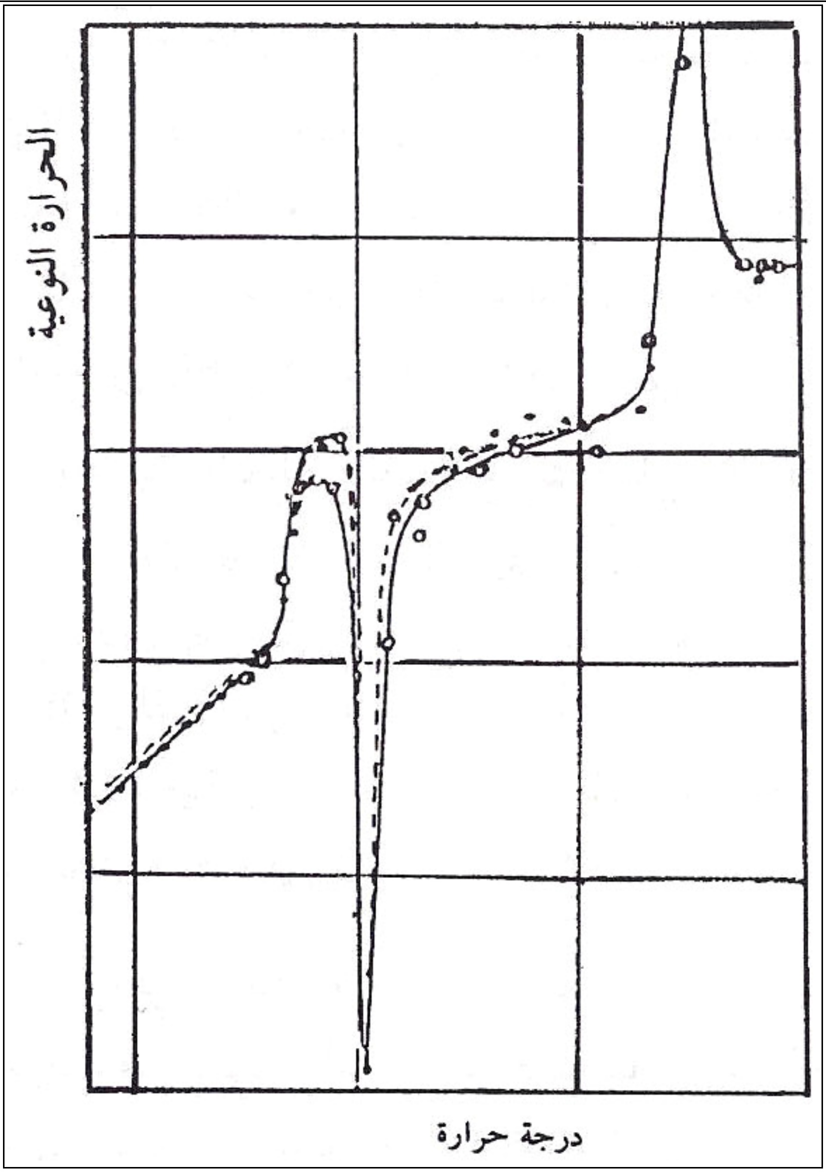


شكل (١٣) : منحنى التحليل الحراري من (DTA)

وفي الشكل (١٤) تظهر العلاقة بين الحرارة النوعية لبوليمر غير متبلور من بولي إيثيلين تيرفثالات مع درجة الحرارة، كما نحصل عليها من جهاز مسعر أديباتيك (adiabatic calorimeter).

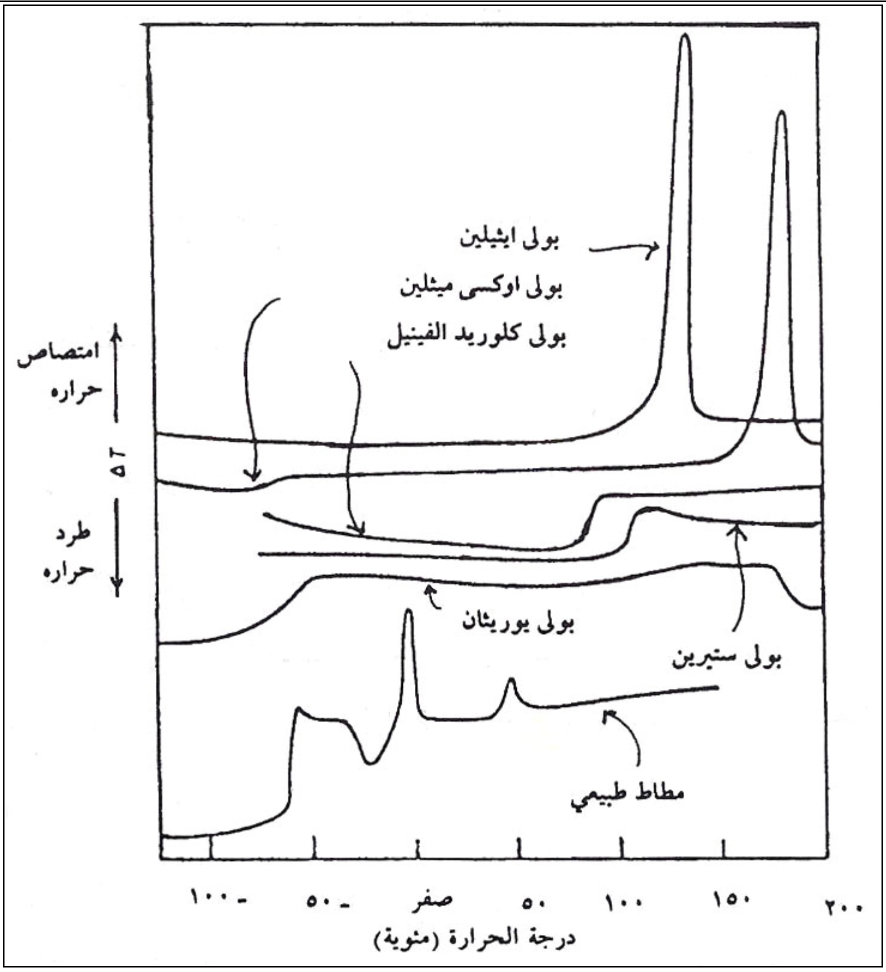
ويلاحظ أن المنحنى يرتفع خطياً مع درجة الحرارة (عند درجة حرارة منخفضة) وبعد ذلك يرتفع بشكل حاد عند درجة حرارة الزجاج (60 – 80 ºC) وبعد هذه الدرجة فإن حركية جزيئات البوليمر تتسبب في بدء تنظيم جزيئات البوليمر في الشكل المتبلور، وعند درجة الحرارة التي يستكمل فيها هذا التبلور (عملية طاردة للحرارة) **فينخفض المنحنى بشكل حاد باستمرار**

رفع درجة الحرارة، ثم بعد ذلك وعند الدرجة التي ينصهر فيها البوليمر (T_m) يحدث صعود حاد في المنحنى.



شكل (١٤) : منحنى التحليل الحراري الذي يحصل عليه من أجهزة التحليل القديمة العلاقة بين الحرارة النوعية لبوليمر غير متبلور من بولي إيثيلين تيرفثالات مع درجة الحرارة، كما نحصل عليها من جهاز مسعر أديباتيك (Adiabatic Calorimeter).

وفي الشكل (١٥) يظهر المنحنى الذي يمكن أن نحصل عليه من جهاز (DSC) لبعض البوليمرات حيث تظهر قمم المنحنى عند درجات الإنتقال الحراري.



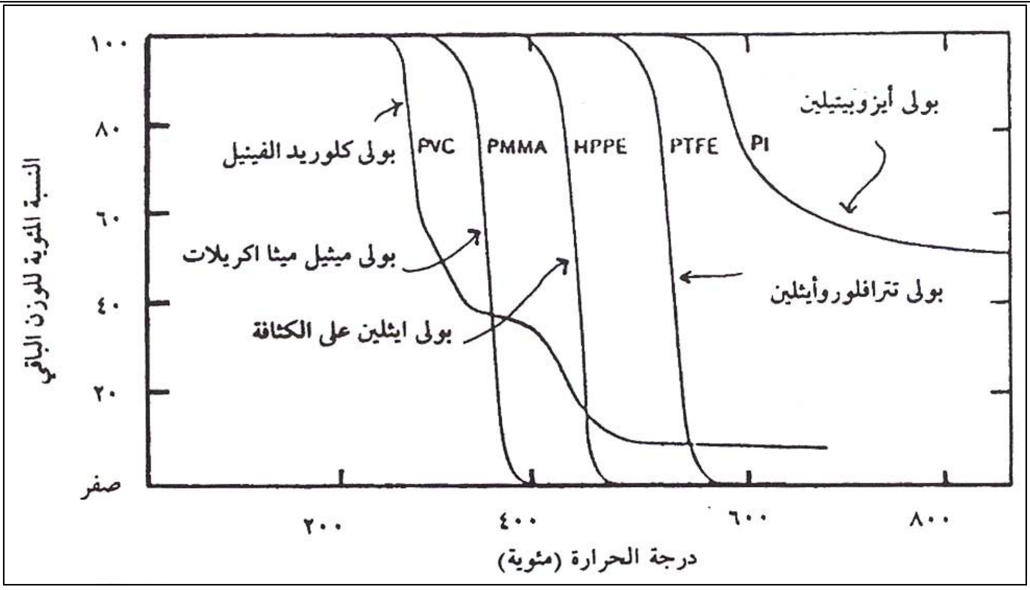
شكل (١٥) : منحنيات (DSC) لبعض البوليمرات المألوفة حيث تظهر قمم المنحنى عند درجات الإنتقال الحراري.

٣) التحليل الحراري الوزني
(TGA : Thermogravimetric Analysis)

وفـي هـذه الطريقـة يسـتخدم ميـزان حسـاس جـداً تـوزن بـه عينـة صغيرة من المادة أثناء تسخينها بمعدل تسخين منتظم.

وهذه الطريقة

- **تعطـي صـورة عـن درجـة ثبـات البـوليمرات عنـد تسـخينها بمعرفـة الحـرارة التـي ينـتج عنـها إتـلاف تـام للبـوليمر عنـد تسخينه ،**
- وكـذلك تفيـد فـي إعطـاء فكـرة عـن تسلسـل المكونـات فـي البـوليمرات المختلطـة ويوضـح الشـكل (١٦) نتـائج فحـص عينات من بوليمرات مختلفة بطريقة (TGA).



شكل (١٦) : منحنيات (TGA) لبعض البوليمرات المألوفة.

(معدل التسخين 5 ºC/min والثبات الحراري النسبي للبوليمرات الموضحة قيس على أساس النسبة المئوية لفقد الوزن من البوليمرات الموضحة. وفي جو من غاز النيتروجين).

- بوليمر (PVC) بولي كلوريد الفينيل يفقد أولاً حمض (HCl). وبعد ذلك فإن الخليط المتبقي من العمود الفقري لسلسلة البوليمر والتي تحتوي على (C=C) وباقي PVC الذي لم يحدث له تغيير يتم إتلافه إذا رفعت درجة الحرارة الى (400 ºC).
- في حين أن بوليمر (PMMA) (بولي ميثيل ميثا أكريلات) وبوليمر البولي إيثيلين الخطي (HDPE) وبوليمر البولي تترافلوروإيثيلين (PTFE) تتكسر تماماً وبمعدل منتظم عند تسخينها الى مواد متطايرة.
- البولي إميد (PI : poly imide) وهو من نوع البلورات السائلة فإنه يتكسر جزئياً عند درجات حرارة (580 ºC).

٤) طرق التحليل الحراري الميكانيكي
(TMA : Thermomechanical Analysis)

وفي هذه الطريقة تقاس الاستجابة الميكانيكية للبوليمرات عند تغيير درجة الحرارة ومن أمثلة هذه القياسات الميكانيكية : منحنى الشد والاستطالة وقياس (modulus) (معامل التماسك).

خامساً : طرق تحليل نواتج تفاعل تكسير البوليمرات
Degradation Products

هناك طريقتان لتعيين نواتج تفاعل تكسير البوليمرات وذلك لتحديد وتحليل نوع البوليمرات ذات الوزن الجزيئي الأصغر والتي تنتج من التكسر وهما :

١) طيف الكتلة (mass spectroscopy)

٢) كروماتوجرافيا الغاز (gas chromatography)

١) طيف الكتلة Mass Spectroscopy

في هذا النوع من التحليل لأنظمة البوليمرات فإن البوليمر يعرض لتكسير حراري لإنتاج بوليمرات ذات وزن جزيئي أصغر. وهذه المركبات تتكثف عند درجة حرارة منخفضة (الهواء السائل). وبعدها يتم تبخيرها وتأينها وفصلها طبقاً لكتلة وشحنة كل منها وذلك من خلال تعرضها إلى مجال كهربي

مغناطيسـي فـي جهـاز قيـاس طيـف الكتلـة العـادي. ويمكـن بـذلك معرفة تركيب البوليمرات ذات الـوزن الجزيئـي الصـغير الناتجـة من التكسير وبالتالي التأكد من تركيب البوليمر الأصلي.

٢) كروماتوجرافيا الغاز Gas Chromatography

طريقة التحليل عن طريق كروماتوجرافيـا الغاز يتم فيها فصل مكونـات غازيـة أو متطـايرة ناتجـة مـن تكسـير البـوليمرات مـن خـلال مـرور صـنف غـازي متحـرك علـى صـنف سـائل أو صـلب ثابـت. ويـتم فصـل المكونـات المختلفـة عـن بعضـها بالإمتصـاص علـى السـطح أو الإمتصـاص التـي تحـدث بمعـدل مختلـف لكـل مكـون، حيـث تظهـر فـي الجهـاز المسـتخدم إشـارة كشـف معينـة تتناسب مع التركيز الفوري للمكون في التيار الغازي.

سادساً : طرق التحليل الكيميائي
Chemical Analysis

لا تختلف طرق التحليل الكيميائي لتمييز البوليمرات عن طرق التحليل الكيميائي للمركبات ذات الوزن الجزيئي الصغير طالما أنه يمكن تعديل الطريقة حتى تناسب تحليل البوليمرات مثل :

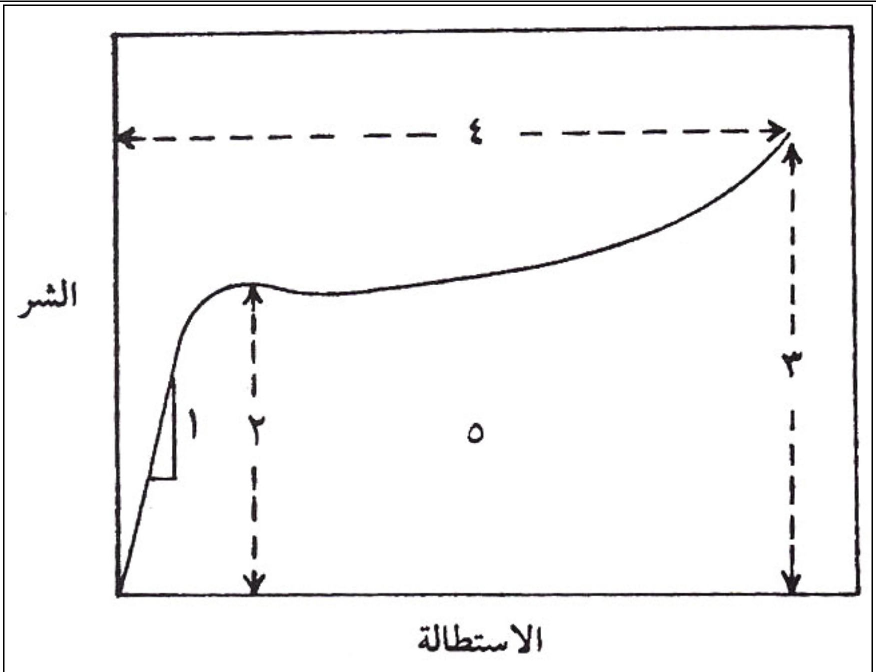
- العمل على زيادة ذوبان البوليمر لعمل محلول منه
- وإذا كان البوليمر لا يذوب بسهولة في أي مذيب فإنه يمكن طحنه لتعريض أكبر قدر من سطحه للتفاعل وتعليقه في الماء أو في مذيب مناسب.

وكمثال للتحليل الكيميائي الطريقة التي تستخدم لتعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات بقياس المجموعة الفعالة في نهاية جزيء البوليمر (endgroup analysis).

سابعاً : الاختبارات الميكانيكية للبوليمرات

أولاً : صفات الشد والإستطالة للبوليمرات

من الصفات الهامة التي تحدد مدى صلاحية البوليمر في الإستخدامات الصناعية **هو مقدار تحملها لقوة الشد المختلفة التي تتعرض لها**. وقد اتفق على دراسة هذه الصفات والتي تعرف بصفات الشد والاستطالة من منحنى يسمى منحنى الشد والاستطالة (stress-strain curve) يمكن الحصول عليه بجهاز قياس قوة الشد (tensile tester). وذلك بتعريض العينة لعملية شد تتم بمعدل منتظم حتى يتم قطعها. والمنحى الذي يحصل عليه يكون كما هو موضح من شكل (١٧).



شكل (١٧) : منحنى الشر والإستطالة

وفيما يلي التعريف بالقيم المختلفة للصفات الميكانيكية للعينة والتي تظهر من منحنى الشد والإستطالة كالآتي :

١) **قوة التماسك** Stiffness

وتقاس بما يعرف بمعامل التماسك (modulus) ويمثله درجة ميل (slope) الجزء الأول من منحنى الشد والاستطالة (الجزء الذي يمثله الخط المستقيم من نقطة البداية إلى نقطة فقد المقاومة للشد (yield point).

٢) **قوة الشد عند فقد المقاومة للشد** Yield Stress

وهي كمية الشد التي تفقد عندها العينة المقاومة للشد (أي تفقد العينة عندها تماسكها تماماً) **وتستمر بعدها عملية الإستطالة فقط حتى تقطع العينة**. وحدد قيمة الشد هذه على إحداثي الشد بما **يقابل قمة نهاية الجزء المستقيم الأول** بين منحنى الشد والإستطالة.

٣) **قوة الشد القصوى** Ultimate Strength

ويمثلها مقدار الشد الذي يتحدد على إحداثي الشد مقابل النقطة التي يتم فيها القطع ووحدات القياس لهذه الكمية هي الرطل على البوصة المربعة أو الكيلوجرام على السنتيمتر المربع (kg/cm^2) أو بالداين على السنتيمتر المربع ($dyne/cm^2$).

٤) الإستطالة عند القطع Ultimate Elongation

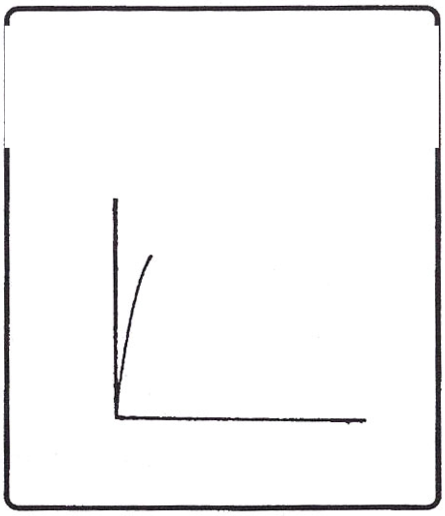
وهي كمية الإستطالة التي تحدد على إحداثي الإستطالة من المنحنى عند النقطة التي يتم فيها قطع العينة.

٥) درجة التحمل Toughness

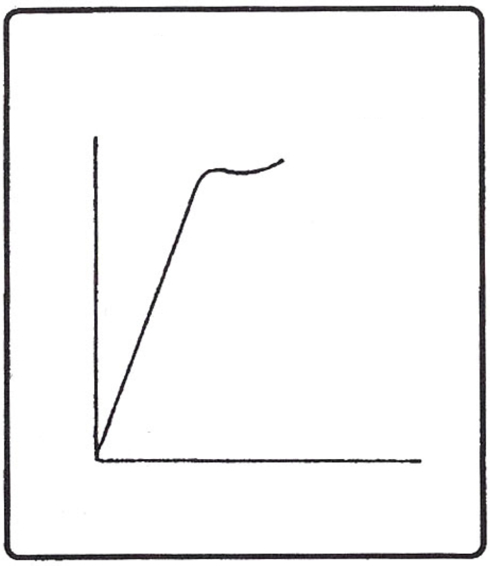
وهذه الكمية تمثلها المساحة تحت منحنى الشد والإستطالة (المنطقة المحصورة حتى نقطة القطع).

منحنيات الشد والإستطالة لخمسة أنواع من بوليمرات البلاستيك :

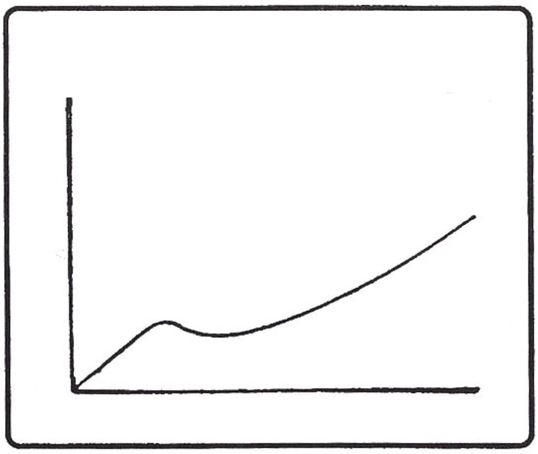
في الأشكال (١٨، ١٩، ٢٠، ٢١، ٢٢) تظهر منحنيات الشد والإستطالة لأنواع البوليمرات المختلفة :



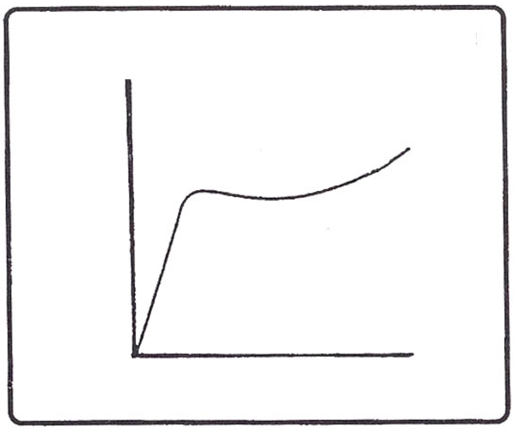
شكل (١٨) : بوليمر له درجة تماسك عالية وله درجة متوسطة لتحمل الشد.



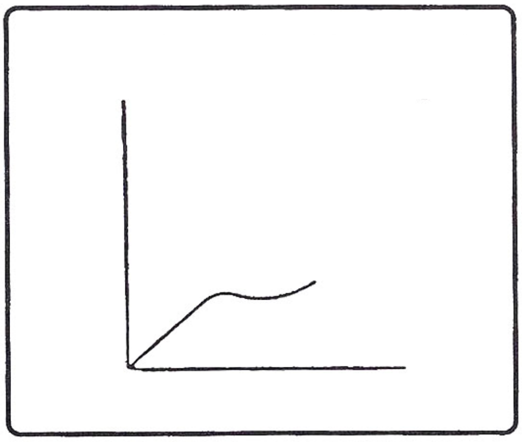
شكل (١٩) : بوليمر له درجة تماسك عالية جداً ولكنه هش لا يتحمل الشد



شكل (٢٠) : بوليمر له درجة تماسك منخفضة ولكن له درجة عالية لتحمل الشد



شكل (٢١) : بوليمر له درجة تماسك عالية ودرجة عالية لتحمل الشد



شكل (٢٢) : بوليمر له درجة تماسك منخفضة ودرجة منخفضة لتحمل الشد

ملحوظة :

تقاس خواص الشد والإستطالة بتعريض عينة البوليمر إلى معدل شد (أو استطالة) منتظم (regular rate) يبدأ من واحد إلى ١٠٠٠% في الدقيقة. وإذا استخدم معدل استطالة أكبر من هذا المعدل (قد يصل الى ١٠ ٦ % في الدقيقة) فإن قيم قوة الشد ومعامل التماسك التي يحصل عليها في هذه الحالة تكون قيم عالية جداً.

ثانياً : الإختبارات الرئيسة الأخرى لقياس الصفات الميكانيكية

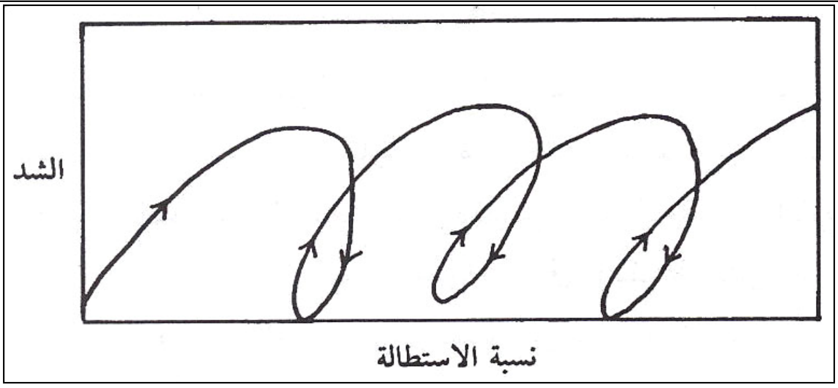
بالإضافة إلى قياس وتعيين منحنى الشد والإستطالة لعينات البوليمرات التي يمكن منها تحديد قوة شد البوليمر ومعامل قوتها

ودرجة صلابتها وكذلك درجة جمودها (أو تحملها للشد). وهناك بعض الإختبارات الرئيسية الأخرى، يمكن بيانها كالآتي :

١) اختبار إضعاف البوليمر Fatigue

عند تعريض عينة البوليمر الى قوة ميكانيكية دورية معادة Cyclic فإن العينة تقطع عند قوة أقل بكثير من القوة اللازمة لقطع العينة عند تعريض العينة لقوة الشد بطريقة الشد المستمرة في مرة واحدة.

وتسجل النتائج في صورة منحنى للشد مقابل عدد من الدورات (cycles) حتى يحدث قطع العينة كما يتضح من الشكل (٢٣).



شكل (٢٣)

ويعزى إضعاف العينة بالقوة الدورية إلى امتصاص العينة (والتي لا تكون لها صفات مطاطة كاملة) **لطاقة التشغيل،** ويؤدي ذلك الى رفع درجة حرارة العينة وهذا يؤدي بدوره الى تلف وقطع العينة بسرعة.

٢) اختبار مقاومة الصدمة Impact Strength

وفي هذا الإختبار تعرض العينة الى خبطة مفاجئة من بندول له ثقل معين وتتسبب هذه الخبطة في تمزق العينة. وتحدد قوة الصدمة بمقدار ثقل البندول الذي تتسبب خبطته في تمزق العينة. وبالنسبة لتمزق عينات البوليمرات المختلفة هناك نوعان التمزق :

- **أولها يسمى بالتمزق الهش** (brittle breaking) ويحدث في المواد التي يحدث لها تلف دائم قبل نقطة التمزق.
- والثاني يسمى بالتمزق الإطراقي (ductile breaking)، **ويحدث في البوليمرات أو في المواد التي تكون لها صفات مطاطية حتى نقطة التمزق.** لذلك فإن التمزق الإطراقي لا يصاحبه تلف دائم للأجزاء المقطوعة.

٣) اختبار مقاومة التمزق Tear Resistance

خاصية مقاومة التمزق هامة جداً بالنسبة للبوليمرات التي تستخدم كأفلام للتغليف مثلاً. واختبار **مقاومة التمزق يجري**

- **بقطع العينة بسكين حاد ثم شد طرفي القطع بجهاز خاص لإتمام تمزق العينة وقياس القوة اللازمة لذلك.**
- ويمكن كذلك قياس قوة مقاومة التمزق بإسقاط بندول ساقط على العينة. وقياس الطاقة اللازمة لتمزق العينة.

ويجدر الإشارة إلى أن مقاومة التمزق ترتبط ارتباطاً وثيقاً بقوة الشد.

٤) اختبار الصلابة Hardness Test

وهذه الخاصية **تعبر عن خليط من الصفات مثل مقاومة الاختراق بالإضافة الى مقاومة الخدش**. وتقاس خاصية الصلابة للبوليمرات بتعريض العينة الى إبرة اختراق تحت ثقل ثابت لمدة معينة.

٥) اختبار مقاومة الاحتكاك Abrasion Resistance

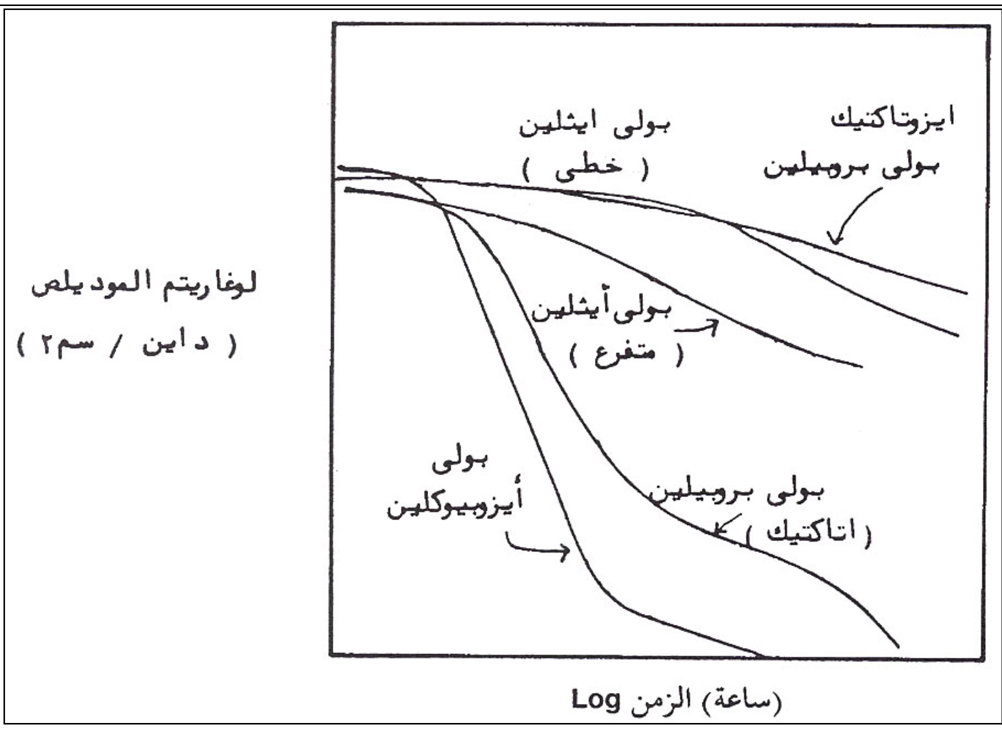
وهذا الإختبار يعرض العينة الى الاحتكاك أكثر من مرة على عجلة مثبت عليها صنفرة أو الى تيار من المواد المصنفرة. ودرجة مقاومة الاحتكاك تقاس بنسبة فقد الوزن نتيجة للتلف الكبير الذي يحدث للعينة نتيجة لعمليات الاحتكاك. وفي حالات أخرى عديدة تقاس درجة مقاومة الاحتكاك بالعلامات التي تظهر على سطح العينة مثل فقد اللمعان أو ظهور أماكن معتمة على العينات الشفافة.

٦) اختبار الشد والاسترخاء Stress Relaxation

وفي هذا الإختبار تشد عينة البوليمر الى استطالة معينة (Extension) وبعدها توقف عملية الشد ويلاحظ تناقص التوتر

المتولد في العينـة مع الزمن حتـى تصـل العينـة الـى حالـة اتـزان. وعملياً فإن العينة تعرض الى عملية شد سريع يوقف بعدها الشد ويلاحظ استرخاء العينة (التناقص في معامل التماسك) بعد زمن يتـراوح مـن بضـع دقـائق الـى عـدة أيـام أو أطـول مـن ذلـك حتـى تصل العينة الى حالة الإتزان.

والشـكل (٢٤) يوضــح علاقــة الشــد والاســترخاء لعــدد مــن البـوليمرات بدرجـة عاليـة وبـذلك يتكـون الجـزء المتبلـور مـن البوليمر خلال الضغط (أو الشد) ولكن هذا التبلور لا يختفـي عنـد رفع الضغط أو إيقاف الشد لأنه تبلور دائم.



شكل (٢٤)

صفات البوليمرات نتيجة لميزاتها الميكانيكية وطبقاً لدرجة تبلورها

أولاً : البوليمرات التي تتميز بدرجة تبلور عالية :

تتميز هذه البوليمرات بأن لها معامل تماسك مرتفع (high modulus) وتميل **هذه البوليمرات لأن تكون هشة** (بمعنى فشلها في تحمل الشد) بعد تخطي نقطة فقد المقاومة (yield point). **ويعزى هذا الفشل في تحمل الشد لشدة تماسك الجزيئات في الأماكن المتبلورة وقلة وجود أماكن غير متبلورة** والتي يمكن أن تمتص طاقة الشد في إعادة تنظيمها. ونتيجة لذلك فإن الشد يؤثر مباشرة على الجزيئات المتماسكة ويجعلها تتزحلق على بعضها وتنتهي بفصلها تماماً عن بعضها وتقطع العينة بعد زمن شد قصير.

ثانياً : البوليمرات المتوسطة في درجة تبلورها

وهذه البوليمرات مثل كلوريد البولي فينيل الملدن والبولي أميد المطاطي. **وتتميز هذه البوليمرات بأن لها معامل تماسك منخفض ولكنها تتحمل الشد بدرجة عالية ويعزى ذلك لأن الأجزاء المتبلورة المتناثرة تعمل كوصلات عرضية داخل تركيب البوليمر بين المناطق غير المتبلورة (cords-links)**

ولذلك تجعل الأخيرة تتحمل عملية الشد لزمن أطول قبل أن تنقطع العينة.

ثالثاً : البوليمرات غير المتبلورة أو التي لها درجة تبلور منخفضة

وهذه البوليمرات تكون درجة تماسكها منخفضة (أي معامل التماسك منخفض) ودرجة تحملها متوسطة أو منخفضة على حسب كمية التبلور بها.

بلورة البوليمرات بتعريضها الى الضغط الميكانيكي

عند تعريض بوليمر غير متبلور (ولكنه قابل للتبلور) إلى ضغط ميكانيكي فإن هذا الضغط يسبب تبلور البوليمر ويظهر ذلك بارتفاع قيمة درجة الإنصهار (T_m) وكمثال لذلك :

- **تبلور المطاط الطبيعي :**

عند تعريض المطاط الطبيعي للشد عند رجة حرارة الغرفة. وفي هذه الحالة تنتظم جزيئات البوليمر وترتفع درجة انصهار المطاط. ولكن عند رفع الشد وإرجاع المطاط الى حالته الأولى فإن درجة الإنصهار تنخفض مرة ثانية.

- **بلورة بوليمر البولي إيثيلين تيرفثالات (البولي إستر) :**

يمكن تجميد بوليمر البولي إيثيلين تيرفثالات (البولي إستر) فجأة في حالة غير متبلورة عند درجات الحرارة المنخفضة كثيراً عن درجة الإنصهار. وفي هذه الحالة وبدون تعريضه إلى أي ضغط أو شد فإن نسبة تكوين نويات التبلور تكون قليلة ومعدل التبلور يكون منخفضاً جداً. ولكن عند تعريض هذا البوليمر لضغط ميكانيكي فإن درجة الإنصهار تبدأ في الإرتفاع حيث أن معدل التبلور يزيد بدرجة عالية وبذلك يتكون الجزء المتبلور من البوليمر خلال الضغط (أو الشد) ولكن هذا التبلور لا يختفي عند رفع الضغط أو إيقاف الشد لأنه دائم التبلور.

الفصل السادس عشر

الخواص الفيزيائية للبوليمرات

Physical Properties of Polymers

الفصل السادس عشر

الخواص الفيزيائية للبوليمرات

Physical Properties of Polymers

مقدمة

إن التركيب الفيزيائي للبوليمرات :

- مسؤول عن الكثير من الخواص التطبيقية للبوليمرات كشفافيتها (transparency)، وقوتها (strength) ومرونتها (elasticity). والكثير من الخواص الميكانيكية المختلفة التي تتطلبها الإستخدامات العملية لهذه البوليمرات.
- له تأثير على الخواص الأخرى للبوليمرات مثل قابلية ذوبانها وامتصاصها للأصباغ ومقاومتها للظروف البيئية المختلفة كالتشقق (cracking) الذي يحصل للبوليمرات عند تعرضها لإجهاد معين أو تعرضها لفعل بعض المذيبات العضوية.
- له تأثير كبير على الخصائص الحرارية للبوليمر.

لذلك فقد أصبحت دراسة الخواص الفيزيائية والتركيب الفيزيائي للبوليمرات ضرورة لا بد منها من الناحية النظرية والعملية. فمن معرفة وفهم الخواص الفيزيائية للبوليمرات يمكن إدخال الكثير من التحسينات على البوليمرات بطرق كيميائية أو تكنولوجية.

فمثلاً يمكن زيادة مقاومتها الحرارية ورفع درجة انصهارها أو درجة انتقالها الزجاجية.

وبالمقابل يمكن التخلص من الكثير من المساوئ الموجودة في البوليمرات من فهم ودراية التركيب الفيزيائي لها.

التبلور والبوليمرات المتبلورة

Crystallinity and Crystalline Polymers

إن مفهوم التبلور في البوليمرات يختلف عن طبيعة التبلور بالنسبة للجزيئات الصغيرة العضوية أو اللاعضوية التي تترتب فيها عدد من الجزيئات أو الذرات مكونة تراكيب بلورية ذات أشكال هندسية ثابتة ومنتظمة مثل التراكيب المنشورية أو الإبرية أو الهرمية وغيرها. غير أن ذلك لا يحصل في البوليمرات فالمقصود بالتبلور في البوليمرات هو إمكانية ترتيب أجزاء السلاسل في بعض البوليمرات وتكوين تراكيب منتظمة (regular structure) تدعى بالمناطق البلورية (crystalline regions). وعلى هذا الأساس لا يوجد بوليمر متبلور كلياً (100 %) عليه **نعني بالبوليمر المتبلور (crystalline polymer)** البوليمر الذي يحتوي على نسب

عالية من التراكيب البلورية ويطلق على النسبة المئوية للمناطق المتبلورة بدرجة التبلور (degree of crystallinity).

متطلبات التبلور في البوليمرات

Crystallisability Requirements

لأجل أن تتكون التراكيب البلورية في البوليمرات لا بد أن تتوفر فيه بعض المواصفات المتعلقة بالتركيب الكيميائي للبوليمر والتاريخ الحراري (thermal history).

ومن أهم هذه المتطلبات التي يجب توفرها لتكوين التراكيب البلورية ما يلي :

أ) انتظام التركيب الجزيئي

(Regularity of Molecular Structure)

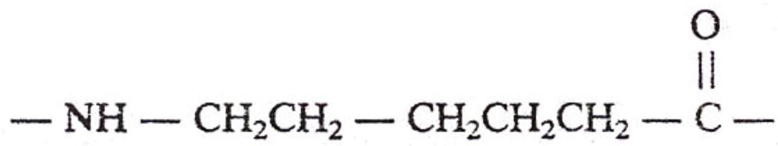
لكي يحدث في البوليمر درجة عالية من التبلور لا بد أن يكون التركيب الجزيئي للسلاسل البوليمرية منتظماً حتى يكون بإمكان أجزاء السلاسل البوليمرية الاقتراب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية بين السلاسل (interchain forces rage) التي بدورها تحافظ على ثبات التركيب البلوري المنتظم.

مثال توضيحي

لو أخذنا على سبيل المثال البولي إيثيلين ذي التركيب الكيميائي :

$$-CH_2-CH_2CH_2-CH_2-$$

وبولي تترافلورو إيثيلين، والنايلون ـ 6 :



وغيرها من البوليمرات الخطية (linear polymers).

يلاحظ من تركيبها الكيميائي مدى الإنتظام الموجود في هذه السلاسل العامل الذي يجعلها تكون بوليمرات ذات درجة تبلور عالية نسبياً.

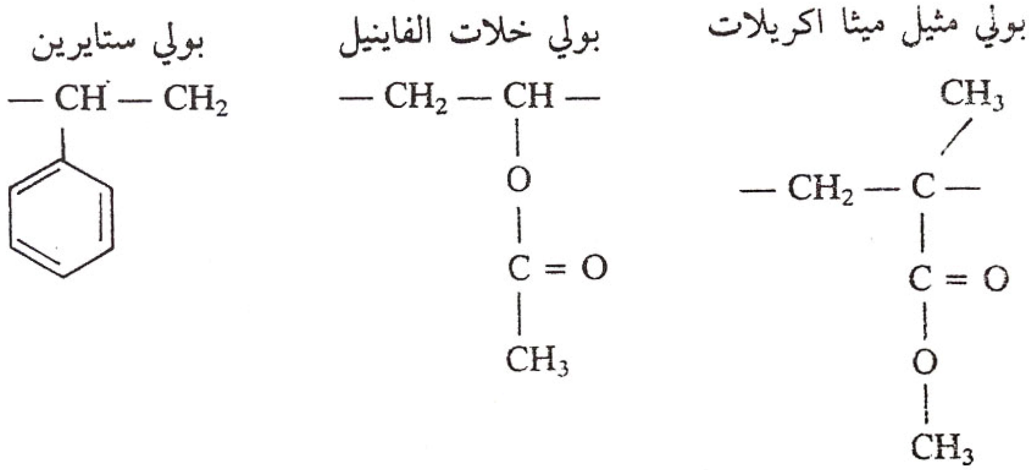
إن وجود بعض التفرعات (branching) تعيق تكون التراكيب البلورية إذ أن البوليمرات المتفرعة تكون أقل قدرة على التبلور من البوليمرات غير المتفرعة.

وهنالك علاقة بين درجة التفرع (degree of branching) ودرجة التبلور. ومن الأمثلة المألوفة على هذا التأثير هو ما نجده في البولي إيثيلين العالي الكثافة (بوليمر غير متفرع) الذي يعتبر بوليمراً ذا درجة تبلور عالية. أما البولي إيثيلين الواطي الكثافة (بوليمر متفرع) فهو بوليمر يمتاز بدرجة تبلور أقل.

- إن وجود مجاميع معوضة على السلاسل البوليمرية الخطية تعيق أيضاً تبلور البوليمر لأنها تعيق السلاسل البوليمرية من التقارب من بعضها إلى مدى القوى الجزيئية.

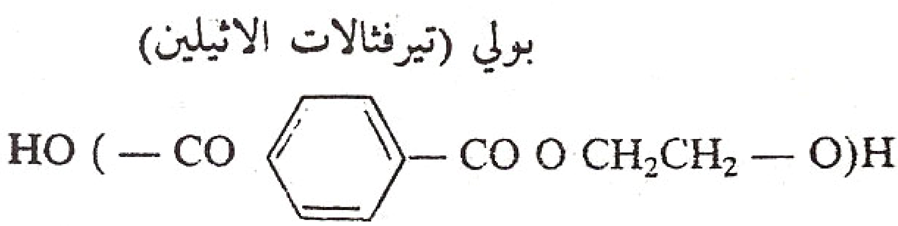
مثال توضيحي

لو أخذنا مثلاً البوليمرات الثلاثة التالية ذات التركيب المبين إزاء كل منها :

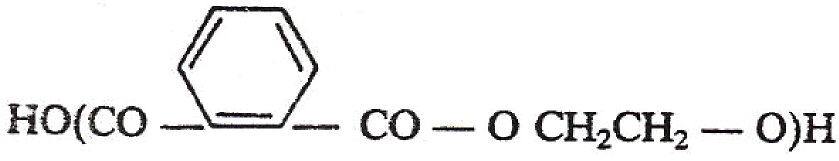


إن وجود المجموعة المعوضة تمنع هذه البوليمرات الثلاثة من التبلور لذلك فهي بوليمرات غير متبلورة (amorphous).

إن الإنتظام في السلاسل البوليمرية له تأثير كبير على قابلية البوليمر للتبلور **فلو أخذنا على سبيل المثال :**



بولي (فثالات الاثيلين)



نجد أن للبوليمر الأول **(بولي (تيرفثالات الإيثيلين)** قابلية جيدة للتبلور بسبب تناظر ارتباط حلقة البنزين من الموقع بارا وهذا ما يجعل البوليمر أعلاه مناسباً لإنتاج الألياف الصناعية.

أما بالنسبة للبوليمر الثاني (بولي (فثالات الإيثيلين)) فإنه غير قابل على التبلور بسبب ارتباط الحلقة من الموقع أورثو الذي يعيق بدوره اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها. وبالنتيجة تمنع التبلور لذلك نجد أن هذا البوليمر غير مناسب لإنتاج الألياف الصناعية لعدم قابليته على التبلور.

- ومن العوامل الأخرى المؤثرة على انتظام التركيب الجزيئي للسلاسل البوليمرية هي تكتيكية البوليمرات، فإن درجة الإنتظام تكون عالية في البوليمرات الأيزوتكتيكية (Isotactic)، لذلك تكون قابلية هذه البوليمرات على التبلور عالية نسبياً. غير أن البوليمرات الأتكتيكية (atactic polymers) تكون غير متبلورة بسبب عدم انتظام توزيع المجاميع المعوضة على سلاسل البوليمر. وهذه بدورها تعيق اقتراب السلاسل من بعضها فتعيق التبلور.

مثال توضيحي

البولي ستيرين الأيزوتكتيكي هو بوليمر متبلور، أما البولي ستيرين الأتكتيكي فهو بوليمر غير متبلور (amorphous) .

- وتعتبر البلمرة المشتركة من العوامل المؤثرة على انتظام التركيب الجزيئي للسلاسل البوليمرية ، فهذه بدورها تؤثر تأثيراً كبيراً على درجة التبلور، وتعتمد درجة التبلور على نوع البلمرة المشتركة. **فالكوبوليمرات العشوائية** (random copolymer) تكون غير متبلورة كلياً لعدم انتظام التركيب الجزيئي للوحدات التركيبية المختلفة إلا إذا كان المونومرات المستخدمان في تحضير الكوبوليمر متناسقة جداً في تركيبها الكيميائي. ويمكن أن تشترك في نفس شبكة البوليمر (polymer lattice) كما هو الحال عند البلمرة المشتركة للإيثيلين وتترافلورو إيثيلين أو كوبوليمر كحول الفاينيل والإيثيلين. ففي هذه الحالات يمكن أن يتكون كوبوليمر ذات درجة تبلور منخفضة. أما في حالة الكوبوليمرات القالبية (block copolymers) فإن قابليتها على التبلور تعتمد على نوع المونومرات المستخدمة في تحضيرها وتعتمد درجة التبلور أيضاً على طول السلسلة البوليمرية في كل قالب من الكوبوليمر.

ب) القوى بين السلاسل البوليمرية (Interchain Forces)

تعتمد درجة التبلور في البوليمرات على مقدار القوى الثانوية الموجودة بين السلاسل البوليمرية. وهناك أنواع عديدة من القوى الثانوية بين سلاسل البوليمرات كالقوى الناجمة عن وجود مجاميع مستقطبة (polar groups) التي بدورها تؤدي إلى التجاذب القطبي (dipole interaction) والأواصر الهيدروجينية وقوى الانتشار (dispersion forces)، وغيرها. فلو أخذنا مثلاً البولي أسترات فنجد فيها أنواعاً من القوى الثانوية مثل قوى الإنتشار والتجاذب القطبي. أما في البولي أميدات فتحتوي على الأواصر الهيدروجينية الناجمة عن وجود مجموعة الأميد.



ج) حرية الحركة الموضعية للسلاسل
Local Mobility Freedom of Chains

تعتبر حرية حركة السلاسل أو مقطع من السلاسل البوليمرية من العوامل المهمة المؤثرة على قابلية البوليمر للتبلور فكلما ازدادت قدرة السلاسل على الحركة الموضعية كلما ازدادت قابليتها على

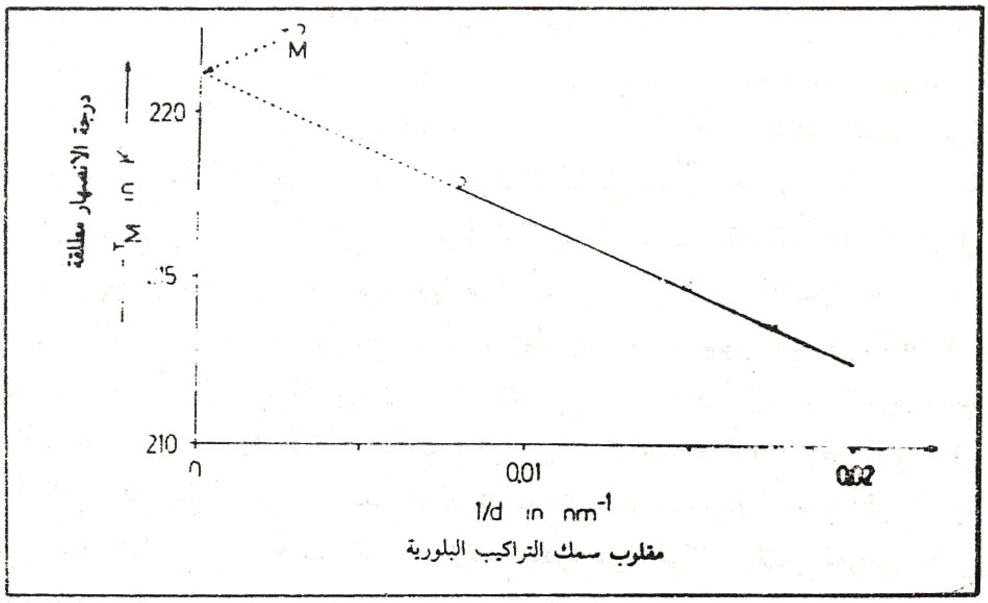
التبلـور، وبنـاء علـى ذلـك فـالبوليمرات المتكونـة مـن وحـدات تركيبية صغيرة متنـاظرة (symmetric) تكون أكثر قدرة على التبلور من البوليمرات المتكونة من وحدات تركيبية كبيرة وقليلـة التناظر.

مثال توضيحي

يتكون البـولي إيثيلـين مـن وحـدات الإيثيلـين الصـغيرة المنـاظرة، وهذه الوحدات تكون للسلاسل البوليمرية حرية عالية للحركة مما تؤدي إلى اصطفاف سلاسل البوليمر في تراكيب بلورية منتظمة. لذلك نجد أن البولي إيثيلين يتبلور حال تبريد مصهوره، بينما نجد أن بـولي تيرفثـالات الإيثيلـين يكـون عنـد التبريـد المفـاجيء لمصـهوره بوليمراً غير متبلور ولا يحدث فيه تبلوراً عند درجة الحـرارة الطبيعيـة وذلـك لأن السلاسـل البوليمريـة تتكـون مـن وحـدات تركيبيـة كبيـرة نسبياً وأقل تنـاظراً من وحـدات الإيثيلـين لذلك فإن سلاسلها تكون صلدة (stiff) وغير قادرة على الحركـة. وعليـه، فـإن تبلورهـا يحـدث فقط عنـد درجـات حراريـة مرتفعـة نسبياً لكي تكون السلاسل عند هذه الدرجات الحراريـة المرتفعـة قادرة على الحركـة الموضـعية لغرض تنظيم نفسـها فـي تراكيـب متبلورة.

درجة الإنصهار البلورية للبوليمرات
Crystalline Melting Point

تعتبر درجة الإنصهار البلورية من الثوابت الفيزيائية المهمة بالنسبة للبوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية لأنه تحصل عند هذه الدرجة تغيرات كبيرة في الخصائص الفيزيائية للبوليمر مثل : تغير الحجم النوعي (specific volume) والسعة الحرارية (heat capacity) ولزوجة البوليمر (polymer viscosity). وعليه، يمكن استخدام تغير هذه الخصائص كوسائل لقياس درجة انصهار البوليمر المتبلور، غير أن البوليمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة، وذلك لتغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها ومن حيث تكاملها. فالتراكيب البلورية غير المتكاملة والصغيرة الحجم تنصهر قبل غيرها لاحظ الشكل (١).



شكل (١) : تأثير أبعاد التراكيب البلورية على درجة انصهار البوليمرات المتبلورة (العلاقة خاصة ببولي كلورو تراي فلورو إيثيلين).

وإن مصطلح درجة الإنصهار البلورية (T_m) تمثل الدرجة الحرارية التي تختفي عندها آخر التراكيب البلورية.

إن درجة الإنصهار البلورية تعتمد على الكثير من العوامل منها ما يتعلق بتركيب البوليمر ومنها ما يتعلق بطرق قياس درجة الإنصهار البلورية مثل سرعة التسخين (heating rate). **ولغرض الحصول على درجة انصهار بلورية دقيقة** يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جداً لأن درجة الإنصهار المعينة تكون أعلى كلما ازدادت سرعة التسخين لأن معظم البوليمرات رديئة التوصيل للحرارة.

العوامل المؤثرة على درجة انصهار البوليمر
Factors Affecting (T_m)

هنالك عدد كبير من العوامل المرتبطة بالتركيب الكيميائي للبوليمر لها تأثير بليغ على درجة الإنصهار وإن البعض منها تؤدي إلى ارتفاع درجة الإنصهار والبعض الآخر تؤدي إلى انخفاضها. وتستعمل بعض هذه العوامل من الناحية التكنولوجية في رفع أو خفض درجة الإنصهار إما لتلائم استخدامات جديدة أو بغية تسهيل عملية تصنيعها أو لتقاوم درجات حرارية أعلى. وسنناقش فيما يلي هذه العوامل بشيء من التفصيل :

أ) الوزن الجزيئي (Molecular Weight)

للوزن الجزيئي للبوليمر تأثير كبير على درجة الإنصهار البلورية وخاصة عندما يكون منخفضاً نسبياً. ولغرض تبسيط هذه العلاقة لنأخذ سلسلة من الهيدروكربونات التي تزداد أوزانها الجزيئية كما في الجدول (١).

جـدول (١) : يوضـح تـأثير طـول السلسـلة الكربونيـة علـى درجـة الإنصـهار البلورية لعدد من الهيدروكربونات.

الهيدروكربون	الصيغة	درجة الإنصهار (ºC)		الكثافة (g/cm^3)
Hydrocarbon	**Formula**	**T_m, ºC**	**ΔT_m, ºC**	**Density**
Methane	CH_4	- 182	-	0.424*
Ethane	C_2H_6	- 183	1	0.546*
Propane	C_3H_8	- 187	4	0.585*
Butane	C_4H_{10}	- 138	49	0.579
Pentane	C_5H_{12}	- 130	8	0.626
Hexane	C_6H_{14}	- 95	35	0.659
Heptane	C_7H_{16}	- 91	4	0.684
Octane	C_8H_{18}	- 57	34	0.703
Nonane	C_9H_{20}	- 54	3	0.718
Decane	$C_{10}H_{22}$	- 30	24	0.730
Undecane	$C_{11}H_{24}$	- 26	4	0.740
Dodecane	$C_{12}H_{26}$	- 10	16	0.749
Tridecane	$C_{13}H_{28}$	- 6	4	0.757
Terradecane	$C_{14}H_{30}$	6	12	0.764
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	10	8	0.769
Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	18	8	0.775**
Octadecane	$C_{18}H_{38}$	28	10	0.777**
Eicosane	$C_{20}H_{42}$	36	8	0.778
Pentacosane	$C_{25}H_{52}$	53	17	-
Triacontane	$C_{30}H_{62}$	66	13	0.780
Pentatriacontane	$C_{35}H_{72}$	75	9	0.781
Tetracontane	$C_{40}H_{82}$	81	6	-
Pentacontane	$C_{50}H_{102}$	93	12	0.942
Hexacontane	$C_{60}H_{122}$	99	6	-
Heptacontane	$C_{70}H_{142}$	105	6	-
Hectane	$C_{100}H_{102}$	115	10	-

ويلاحظ من الجدول (١) أن :

- درجة الإنصهار تزداد باستمرار بزيادة الوزن الجزيئي.
- أن مقدار الزيادة عند الإنتقال من العدد الفردي إلى العدد الزوجي لذرات الكربون يكون أكبر بكثير من الإنتقال من العدد الزوجي إلى العدد الفردي.

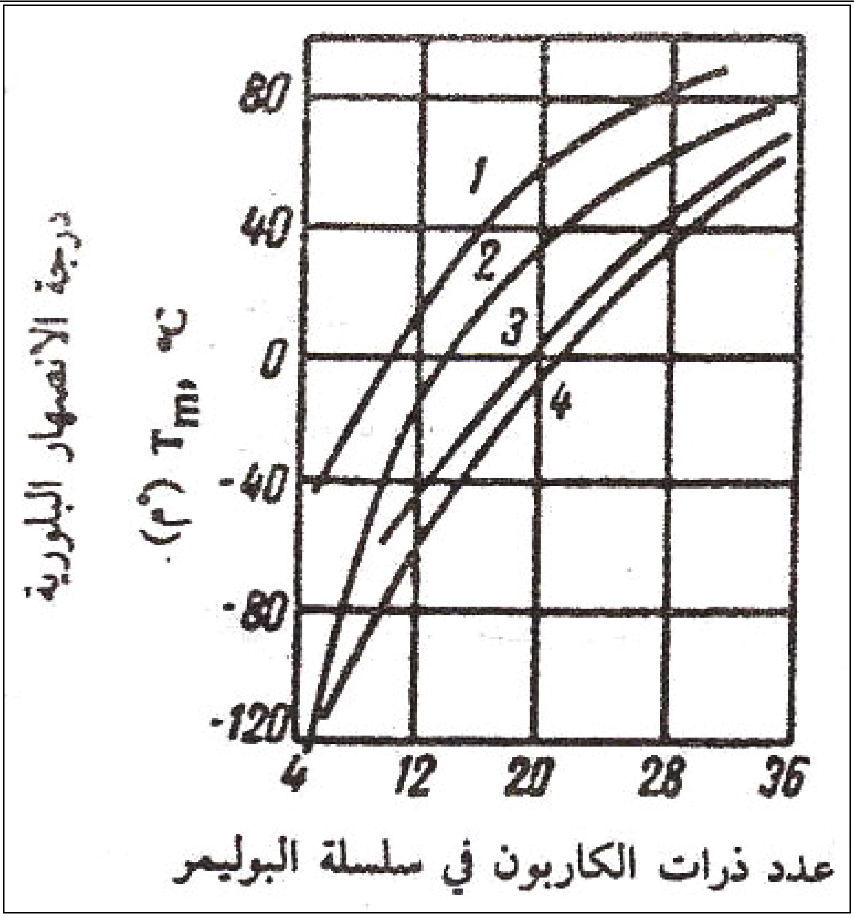
مثال توضيحي

درست العلاقة بين الوزن الجزيئي للبوليمرات ودرجة انصهارها بإسهاب للعديد من البوليمرات. ولقد وجد بالنسبة للبولي إيثيلين أن التغير في درجة الإنصهار مع الوزن الجزيئي تخضع إلى العادلة التجريبية التالية :

$$\frac{1}{T_m} = 2.39 \times 10^{-3} + \frac{17.1 \times 10^{-3}}{n}$$

حيث (n) هو عدد ذرات الكربون في سلسلة البوليمر.

وعند رسم العلاقة بين درجة الإنصهار والوزن الجزيئي نحصل على الخط البياني الموضح في الشكل (٢).



شكل (٢) : تأثير الوزن الجزيئي على درجة الإنصهار البلورية.
١) بالنسبة للكيتونات $[(C_nH_{2n-1})_2CO]$
٢) للهيدروكربونات الأليفاتية (C_nH_{2n-1})
٣) بالنسبة للأسترات.
٤) للإيثرات.

ويلاحظ من الشكل (٢) أن الزيادة في درجة الإنصهار تكون عالية عندما يكون الوزن الجزيئي منخفضاً نسبياً غير أن معدل الزيادة في درجة الإنصهار تقل تدريجياً عندما يكون الوزن الجزيئي عالياً.

لقد وجد فلوري (Flory) العلاقة بين درجة انصهار البوليمر البلورية وبعض الثوابت الثيرموديناميكية للبوليمر:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m\infty} + \frac{2\,E\,M_o}{\Delta H\,M_n}$$

حيث :

T_m : درجة الإنصهار للبوليمر بالمقياس المطلق

$T_m\infty$: درجة انصهار البوليمر ذي الوزن الجزيئي اللانهائي

R : ثابت الغازات

ΔH : حرارة انصهار البوليمر

Mn : المعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر

M_o : الوزن الجزيئي للمونومر أو للوحدة لتركيبية.

لقد درست هذه العلاقة بإسهاب بالنسبة للكثير من البوليمرات المهمة صناعياً.

ب) البلمرة المشتركة (Co-Polymerization)

إن البلمرة المشتركة عموماً تخفض درجة انصهار البوليمر لأنها تؤثر على الجزء القابل على التبلور من سلسلة البوليمر. فبالنسبة للكوبوليمرات العشوائية (random copolymers) يمكن التعبير عن مقدار درجة انصهار الكوبوليمر بالنسبة للبوليمر

المتجـانس (homopolymer) القابـل علـى التبلـور مـن العلاقـة التالية :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{-R}{\Delta H} \ln x_A$$

حيث :

x_A : هـو الكسـر المـولي للمونـومر المكـون للبـوليمر القابـل علـى التبلور في الكوبوليمر

T_m^0 : هي درجة انصـهار البوليمر المتجانس القابل للتبلور.

ج) الملدنات والمذيبات (Solvents and Plasticizers)

تخفـض الملـدنات والمـذيبات درجـة انصــهار البـوليمر المتبلـور ويعتمد مقدار الإنخفاض في درجة الإنصـهار علـى كميـة المذيب أو الملدن (plasticizers) الموجود في البوليمر. ويمكـن حسـاب مقدار الإنخفاض في درجة انصـهار البـوليمر كدالـة لكميـة الملـدن أو المذيب الموجودة مع البوليمر من العلاقة التالية :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H} \frac{V_u}{V_1}$$

حيث :

Vu : الحجم المولي (Molar Volume) للوحة التركيبية للبوليمر.

و V_1 : الحجم المولي للوحدة التركيبية للملدن.

د) القوى بين سلاسل البوليمر (Interchain Forces)

تعتمد درجة الإنصهار البلورية على القوى بين السلاسل البوليمرية **فتزداد درجة الإنصهار البلورية كلما ازدادت القوى بين السلاسل البوليمرية** لأن الإنصهار بمفهومه يعني فصل السلاسل البوليمرية المتقاربة عن بعضها في التركيب البلوري.

جدول (٢) درجة انصهار بعض البوليمرات المتبلورة ونوع القوى الجزيئية الموجودة فيها

البوليمر	درجة الإنصهار T_m (°C)	نوع القوى الجزيئية المؤثرة
بولي إيثيلين الخطي	135	قوى انتشارية
بولي بروبيلين	176	قوى الحث والإنتشار
بولي تيرفثالات الإيثيلين	265	قوى قطبية
نايلون _ 66	280	أواصر هيدروجينية
بولي أكريلونتريل	300	قوى قطبية
بولي تترافلوروإيثيلين	327	قوى انتشارية

ويلاحظ من الجدول (٢) أن درجة الإنصهار تزداد بوجود الأواصر الهيدروجينية أو المجاميع المستقطبة فيلاحظ مثلاً :

- أن درجة انصهار البولي إيثيلين الخطي (linear polyethylene) التي تحتوي فقط على قوى بين السلاسل من نوع القوى الانتشارية (dispersion forces) تبلغ (135 ºC).
- بينما يلاحظ أن درجة انصهار النايلون -66 الذي يحتوي على أواصر هيدروجينية إضافة إلى القوى الانتشارية تبلغ (280 ºC).
- أما بالنسبة للبولي أكريلونتريل الذي يحتوي على مجموعة مستقطبة قوية فإن درجة انصهاره تبلغ (300 ºC)، كذلك الحال بالنسبة للبولي تترافلوروإيثيلين الذي تبلغ درجة انصهاره (327 ºC) .

ومن العوامل المؤثرة على درجة الإنصهار للبوليمر :

- **أي عامل يتعلق بالتركيب الكيميائي للوحدة التركيبية للبوليمر** الذي يعيق اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها يخفض درجة الإنصهار.

مثال توضيحي

وجود مجاميع معوضة تعيق اقتراب السلاسل عن بعضها تخفض درجة الإنصهار بنسبة عالية. فلو أخذنا مثلاً البولي أكريلونتريل الذي تبلغ درجة انصهاره (300 ºC) غير أن إدخال مجموعة ميثيل معوضة فيه أي بولي ميثيل أكريلونتريل فإن درجة انصهاره تنخفض إلى (115 ºC) بسبب مجموعة الميثيل المعوضة.

- تعتمد درجة الانصهار أيضاً على خطية السلاسل البوليمرية **فوجود التفرعات تخفض من درجة الإنصهار البلورية للبوليمر.**

مثال توضيحي

درجة انصهار البولي إيثيلين الخطي (غير المتفرع) تبلغ (135 ºC) أما بالنسبة للبولي إيثيلين المنخفض الكثافة (المتفرع) فتبلغ (120 ºC).

- إن لانتظام السلسلة البوليمرية تأثير كبير على درجة الانصهار ولذا فإن درجة انصهار بولي تيرفثالات الإيثيلين تبلغ (265 ºC)، أما درجة انصهار بولي فثالات الإيثيلين

فمنخفضـــة جـداً (55 °C) بســبب عــدم انتظــام السلســلة البوليمرية.

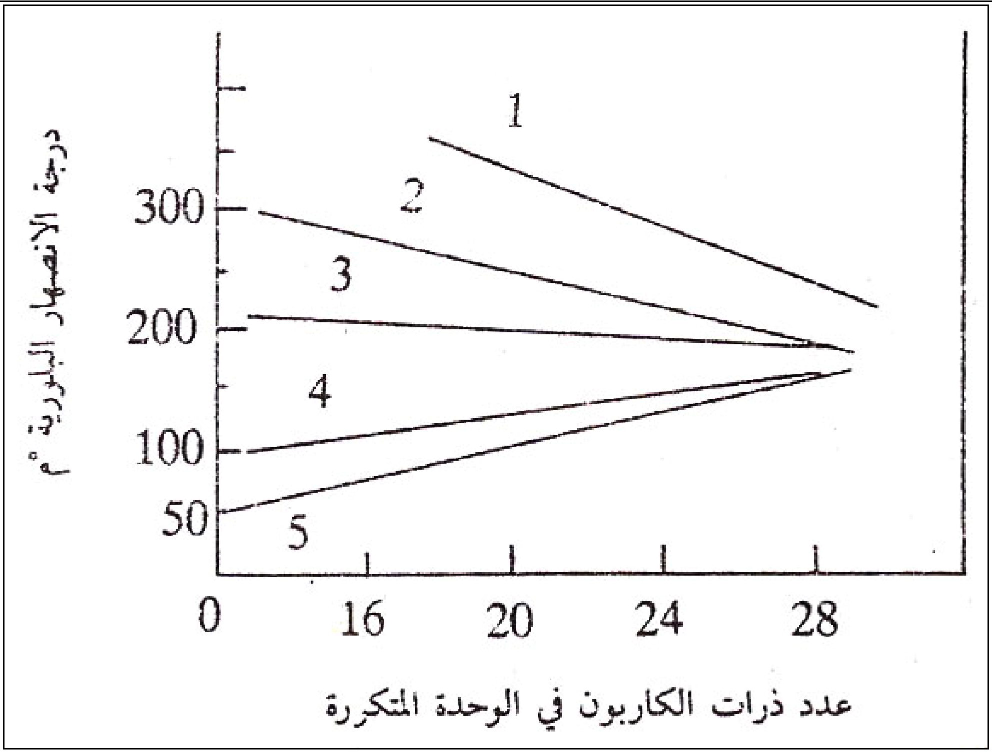
هـ) مرونة السلاسل البوليمرية
(Flexibility of Polymer Chains)

- لمرونة السلاسل البوليمرية تأثير كبير على درجة الإنصـهار البلورية للبوليمرات.

مثال توضيحي

البولي إيثيلين وبولي (تترافلوروواثيلين) اللذان يحتويان على نفس النوع من القوى الجزيئية بين السلاسل البوليمريـة وهـي القوى الإنتشـارية (dispersion forces). غيـر أن سلاسـل البـوليمر الثاني (بولي (تترافلوروواثيلين) متصلبة أكثر من سلاسل البوليمر الأول (البـولي إيثيلـين). وعليـه نجـد أن درجـة انصــهاره تبلـغ (327 °C)، بينما تبلغ درجة انصهار البولي إيثيلين (135 °C).

- كذلك فإن زيادة عدد مجاميع الميثيلين (CH_2) الموجودة بين المجاميع المستقطبة في السلاسل البوليمرية تخفض من درجة انصهار البوليمر(لاحظ الشكل (٣)).



شكل (٣) : تأثير عدد ذرات الكربون في الوحدة المتكررة على درجة الإنصـهار البلورية لبعض الأصناف المهمة من البوليمرات.
١) بولي يوريا ٢) بولي أميدات ٣) بولي يوريثان
٤) بولي إيثيلين ٥) بولي أسترات أليفاتية

ويلاحـظ مـن الشـكل (٣) أن درجـة انصـهار البـولي أسـترات الأليفاتيـة الخطيـة (linear aliphatic polymers) أقـل مـن درجة انصـهار البـولي إيثيلين بـالرغم من احتـواء سلاسـل البـولي أسترات على مجاميع الأستر المستقطبة. إن سبب ذلـك يعـود إلـى المرونـة الموجـودة فـي سلاسـل البـولي أسـترات الأليفاتيـة بسـبب أواصر :

($-COO-, -O-CH_2-$). فإن زيادة مرونـة السلاسـل البوليمريـة تخفض من درجة الإنصـهار البلوريـة.

ولكن عند إدخال مجاميع تقلل من مرونة سلاسل البولي أسترات الأليفاتية مثل حلقة البنزين المتصلبة (Rigid) تزداد درجة انصهارها زيادة ملحوظة بسبب زيادة صلابة السلاسل البوليمرية.

مثال توضيحي

لو أخذنا مثلاً بولي أستر ذو التركيب التالي :

$$H\left(O - CH_2CH_2 - OCO\left(CH_2\right)_6 - CO -\right)_n OH$$

الذي تبلغ درجة انصهاره البلورية (45 °C) وقارناه مع بولي أستر آخر استبدلت فيه مجاميع $(-CH_2)_6$ بحلقة البنزين، نجد أن درجة الانصهار ترتفع إلى (265 ºC).

- من جهة أخرى يلاحظ أن للبولي أميدات درجات انصهار عالية نسبياً وأعلى من البولي أسترات أو البولي يوريثانات، ويفسر سبب ذلك بوجود الإرتباطات الهيدروجينية الموجودة بين سلاسل البوليمر. إن كون درجة انصهار البولي يوريثان (polyurethane) أقل من درجة انصهار البولي أميدات بالرغم من احتوائها على نفس المجاميع المستقطبة المكونة للارتباطات الهيدروجينية يعود إلى وجود ذرة الأكسجين فيها والتي بدورها تزيد من مرونة سلاسل البوليمر.

أما بالنسبة للبولي يوريا (poly urea) فيلاحظ أن لها درجات انصهار عالية نسبياً مقارنة ببقية الأصناف البوليمرية المبينة في الشكل (٣).

ويعود سبب ذلك إلى الكثافة العالية لمجاميع الأمينو المستقطبة المكونة للإرتباطات الهيدروجينية بين سلاسل البوليمر.

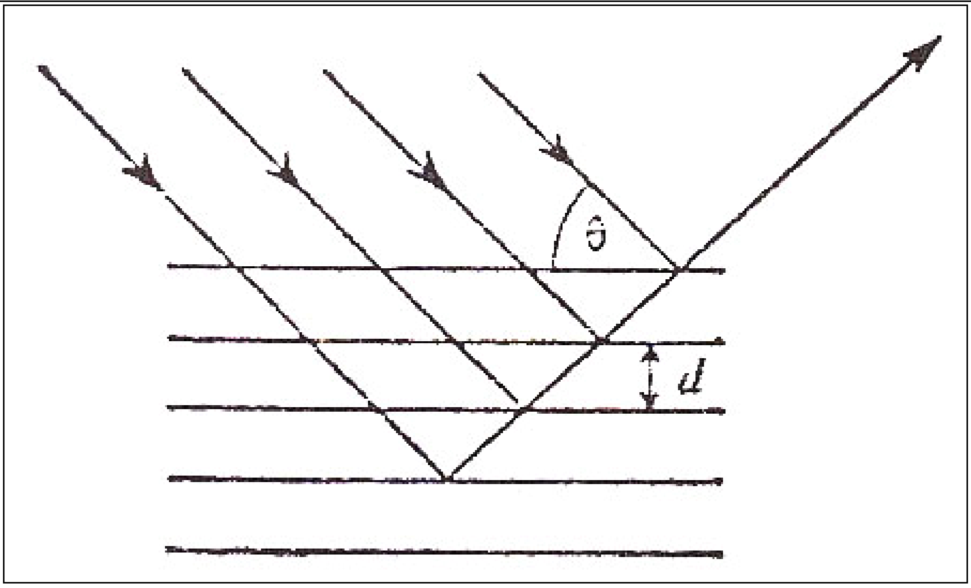
طرق تعيين درجة التبلور في البوليمرات
(Crystallinity Determination)

إن لتعيين درجة التبلور (degree of crystallinity) أهمية كبيرة من الناحية التطبيقية لأن درجة التبلور تحدد الكثير من خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية والتكنولوجية.

ولقد استخدمت العديد من الطرق لتعيين درجة التبلور.ومن أهم الطرق ما يلي :

أ) تشتت الأشعة السينية
(X-ray Diffraction Crystallography)

للأشعة السينية التي تتولد نتيجة لاصطدام الإلكترونات ذات الطاقة العالية بسطح فلز، طبيعة الكترومغناطيسية (electromagnetic). لذلك فإنها تتشتت عند اصطدامها بالتراكيب البلورية الموجودة في البوليمرات. إن موقع الأشعة المتشتتة يتحدد بالطول الموجي للأشعة الساقطة والمسافة بين المستويات المتوازية في التراكيب البلورية والتي تدعى بمسافة براغ (Bragg distance).



شكل (٤) : مخطط يوضح كيفية تشتت الأشعة السينية عند التراكيب البلورية.

(لاحظ الشكل (٤) وزاوية السقوط كما هو مبين في العلاقة التالية المعروفة بمعادلة براغ) :

$$\eta \lambda = 2d \sin\theta$$

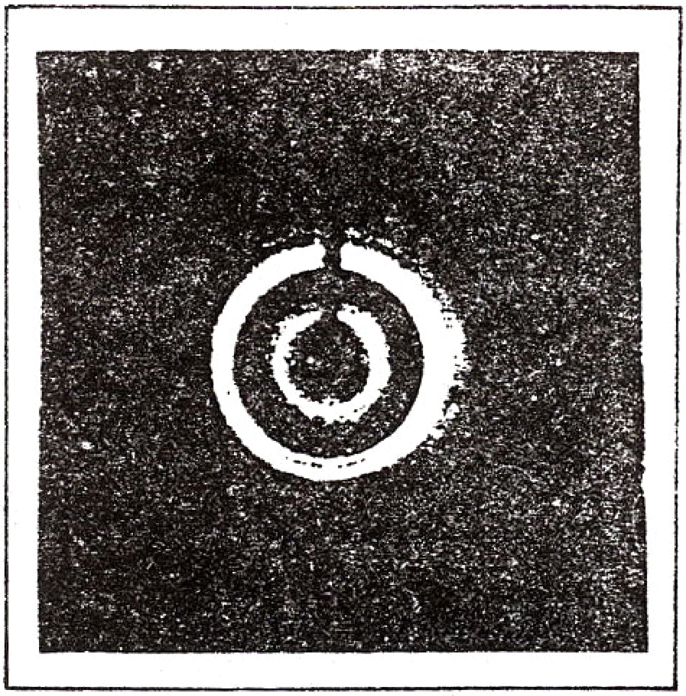
حيث :

η : هو مرتبة الانعكاس بالنسبة للبوليمرات.

يمكن الحصول على أقوى شدة (intensity) للتشتت عندما تكون $(\eta = 1)$.

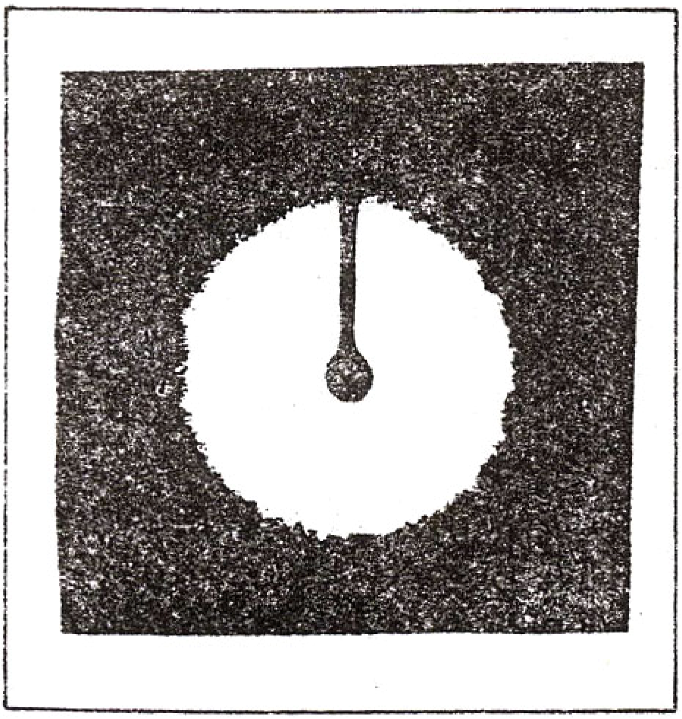
وبالنسبة للبوليمرات هنالك الكثير من المتغيرات الأخرى مثل حجم التراكيب البلورية وتكاملها والمستوى البلوري لهذه التراكيب. فعند إسقاط الأشعة السينية المتشتتة على لوح

فوتـوغرافي نحصـل علـى حلقـات دائريـة متحـدة المركـز محـددة الأبعاد بالنسبة للبوليمرات المتبلورة (sharp) (لاحظ الشكل (٥)



شكل (٥) : يوضـح طبيعـة الحلقـات الناتجـة مـن تشـتت الأشـعة السـينية للبـولي ستايرين الأيزوتكتيكي (بوليمر متبلور).

فمـن أبعـاد هـذه الحلقـات الدائريـة يمكـن حسـاب أبعـاد الوحـدة البلوريـة (الخليـة) ويمكـن الحصـول علـى معلومـات عن شـكل أو انتظام السلاسل البوليمرية في الهيكل البلوري.



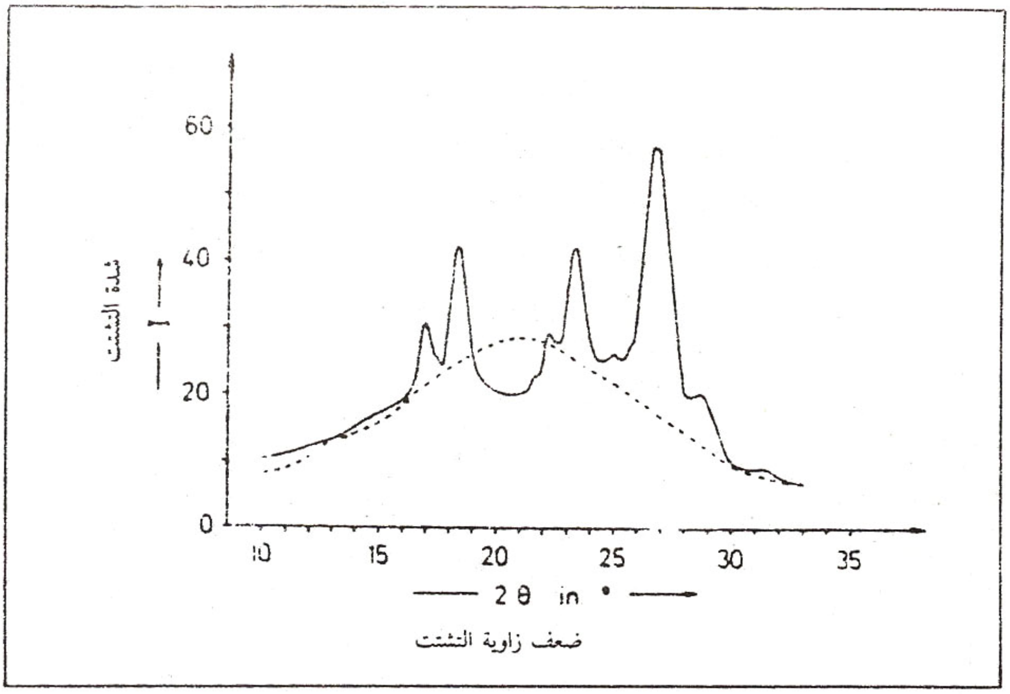
شكل (٦) : يوضح طبيعة الحلقات الناتجة من تشتت الأشعة السينية للبولي ستايرين الإتكتيكي (بوليمر غير متبلور).

ويبين الجدول (٣) أبعاد الوحدة البلورية لعدد من البوليمرات وشكل التراكيب البلورية.

جدول (٣) : أبعاد الوحدة البلورية لعدد من البوليمرات وشكل التراكيب البلورية.

البوليمر Polymer	Number of Base Units in the Unit Cell	Lattice Constants A			Crystal System
		a	b	c	
Polyethylene	2	7.36	4.92	2.534	Orthorhombic
st-Polyvinyl Chloride	4	10.40	5.30	5.10	Orthorhombic
Poly (isobutene)	16	6.94	11.96	18.63	Orthorhombic
n-Poly (propylene) (α form)	12	6.65	20.96	6.50	Monoclinic
n-Poly (propylene) (β form)	?	6.47	10.71	?	Pseudohexgonal
n-Poly (propylene) (γ form)	3	6.38	6.38	6.33	Triclinic
st- Poly (Propylene)	8	14.50	5.81	7.3	Orthorhombic
n- Poly (styrene)	18	22.08	22.08	6.63	Triclinic
n- Poly (vinyl cyclohexane)	16	21.9	21.9	6.50	Tetragonal
n-Poly (o-methyl styrene)	16	19.01	19.01	8.10	Tetragonal
n- Poly (butene-1) (mod. 1)	18	17.69	17.69	6.50	Triclinic
n- Poly (butane-1) (mod. 2)	44	14.85	14.85	20.60	Tetragonal
n- Poly (butane -1) (mod 3).	?	12.49	8.96	?	Orthorhombic

أما بالنسبة للبوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فإن هذه الحلقات تكون غير واضحة المعالم وغير محددة وذلك بسبب زيادة نسبة تشتتت الأشعة كلما صغرت التراكيب البلورية في الحجم (لاحظ الشكل (٧).



شكل (٧) : يوضح العلاقة بين شدة الأشعة المتشتتة (I) مع زاوية التشتت بالنسبة للبوليمرات المتبلورة (الحزم الحادة) والبوليمر غير المتبلور (الحزمة الواسعة المنقطة).

يمكن تعيين درجة التبلور في البوليمرات من قياس شدة الأشعة السينية المشتتة من زوايا مختلفة للتشتت ابتداءً من أصغر زاوية للتشتت والتي عندها يكون التشتت بسبب التراكيب البلورية أقل ما يمكن. إن شدة التشتت (I) تتناسب مع نسبة التراكيب البلورية في النموذج. يمثل الشكل (٧) نموذجاً لهذه العلاقة. فإن الحزم الحادة تعبر عن التشتت بسبب التراكيب البلورية وإن نسبة مساحة الحزم الحادة إلى مساحة الحزمة الكلية تمثل درجة التبلور.

ب) من قياس كثافة البوليمر

بشكل عام يمكن القول بأن جزيئات البوليمر تكون متراصة (Packed) أكثر في التراكيب البلورية مما في الحالة غير البلورية (amorphous) وذلك تبعاً لأن كثافة البوليمر المتبلور تكون أعلى من كثافة البوليمر غير المتبلور أي أن الحجم النوعي (specific volume) يكون أقل. وعليه يمكن التعبير عن درجة البلورة في البوليمرات إما بدلالة الحجم النوعي أو بدلالة الكثافة كما هو مبين أدناه :

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{V_{am} - V}{V_{am} - V_{cry}}$$

أو النسبة المئوية للتبلور :

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{d - d_{am}}{d_{cry.} - d_{am}}$$

وتعين كثافة البوليمر عملياً بطريقة الطوفان (flotation) في محاليل بعض الأملاح. ويبين الجدول (٤) كثافات بعض البوليمرات المهمة صناعياً.

جدول (٤) : كثافات بعض البوليمرات المهمة صناعياً

البوليمر	الكثافة (g/cm^3)		
Polymer	متبلور $d_{cry.}$	غير متبلور $d_{am.}$	$d_{cry} - d_{am}$
Poly (ethylene)	1.00	0.852	0.148
it –Poly (propylene)	0.937	0.854	0.083
It – Poly (styrene)	1.111	1.054	0.057
Poly (vinyl alcohol)	1.345	1.269	0.076
Poly (ethylene terephthalate)	1.455	1.335	0.120
Bisphenol A-polycarbonate	1.30	1.20	0.10
Nylon 6.6 (α modification)	1.220	1.069	0.151
trans-1.4 – Poly (butadiene)	1.020	0.926	0.094

ج) قياس التغير في المحتوى الحراري
(Enthalpy Changes)

إن لدرجة الانتظام في البوليمر تأثير ملحوظ على الحرارة النوعية (specific heat) لذلك فإن الحرارة النوعية للبوليمر المتبلور تختلف عن الحرارة النوعية للبوليمر غير المتبلور ولذا يمكن التعبير عن درجة التبلور بدلالة التغير في المحتوى الحراري (enthalpy) من المعادلة التالية :

$$\% \text{ Crys.} = \frac{H_{am} - H}{H_{am} - H_{cry.}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f} \times 100$$

حيث أن :

H_{am} : المحتوى الحراري (الإنثالبي) للبوليمر غير المتبلور.

$H_{cry.}$: هي المحتوى الحراري للبوليمر المتبلور.

ΔH_m : حرارة الانصهار النموذج

ΔH_f : حرارة انصهار البوليمر المتبلور كلياً.

د) أطياف الأشعة تحت الحمراء

(Infrared Spectroscopy)

فـي بعـض البـوليمرات المتبلـورة تظهـر فـي طيـف امتصـاص الأشـعة تحت الحمـراء حـزم (bands) جديـدة غيـر موجـودة فـي طيف امتصاص البوليمر غير المتبلور. ويبين الجدول (٥) بعض هذه الحزم التي تظهر في بعض البوليمرات المتبلورة.

جدول (٥) : بعض الحزم الإمتصاصية في أطياف التحت الحمراء لبعض البوليمرات

البوليمر	حزم امتصاص في الأطياف تحت الحمراء IR Bands	
	غير متبلور	متبلور
البولي إيثيلين	1298	1894.719
أيزوتاكتيك بولي بروبيلين	4274	894.975
أيزوتاكتيك بولي بيوتين -1	4274	922.815

يبـين الجـدول (٥) بعـض هـذه الحـزم التـي تظهـر فـي بعـض البـوليمرات المتبلـورة. تقـع هـذه الحـزم عـادة بـين $(650 - 1500\ cm^{-1})$ ويعـود سـبب ظهـور هـذه الحـزم الامتصاصـية (absorption bands) إلـى تشـوه زوايا بعض الأواصـر فـي البـوليمر، وعليـه فـإن هذه الحـزم غيـر ناتجـة عن التـداخل بـين الجزيئـات (intermolecular interaction) بـل ناتجـة عـن الوضـعيات الفراغيـة التـي تنـتظم بهـا هـذه السلاسـل البوليمرية.

إن الطريقـة المألوفـة لإيجـاد درجـة التبلـور مـن أطيـاف تحـت الحمـراء بإيجـاد نسـبة الإمتصـاص (absorbance) لبـوليمر تـام التبلـور (% 100 متبلـور) ثم قياس مقدار الامتصـاص للبـوليمر المـراد تعيـين درجـة تبلـوره. فـإن نسـبة الإمتصـاص تمثـل درجـة التبلور α فعندئذ يمكن حسـاب مقدار الإمتصـاص للبـوليمر غيـر المتبلور كما يلي :

$$A_{am} = \left(1 - \alpha_{IR}\right) A^{o}_{am}$$

$$\Rightarrow A_{am} = A^{o}_{am} - \alpha_{IR}$$

فلو فرضنا بأن :

$$D = \frac{A_{cry.}}{A_{am}}$$

فبالتعويض عن قيم A_{cry} و A_{am} نحصل على :

$$\% = \alpha \,.\, 100 = \frac{D}{D + \left(\frac{A^{o}_{cry}}{A^{o}_{am}}\right)}$$

حيث أن :

A_{cry} : تمثل الإمتصـاص للبوليمر المتبلور كلياً

A_{am} : تمثل الإمتصـاص للبوليمر غير المتبلور

وهذه يجب تعيينها كلاً على انفراد.

وهنالك عدد من الطرق الأخرى غير المباشرة لتعيين درجة التبلور في البوليمرات مثل تعيين تغير معامل الإنكسار، وقابلية امتصاص البوليمر للماء. وهذه الأخيرة (قابلية امتصاص البوليمر للماء) مألوفة الإستعمال مع البوليمرات المستخدمة في إنتاج الألياف الصناعية فإن امتصاص الماء يتم من قبل الجزء غير المتبلور من البوليمر لذلك يمكن اتخاذه كمقياس لدرجة التبلور. وهناك العديد من الطرق الأخرى كامتصاص الأصباغ وقابلية الذوبان وغيرها من الطرق.

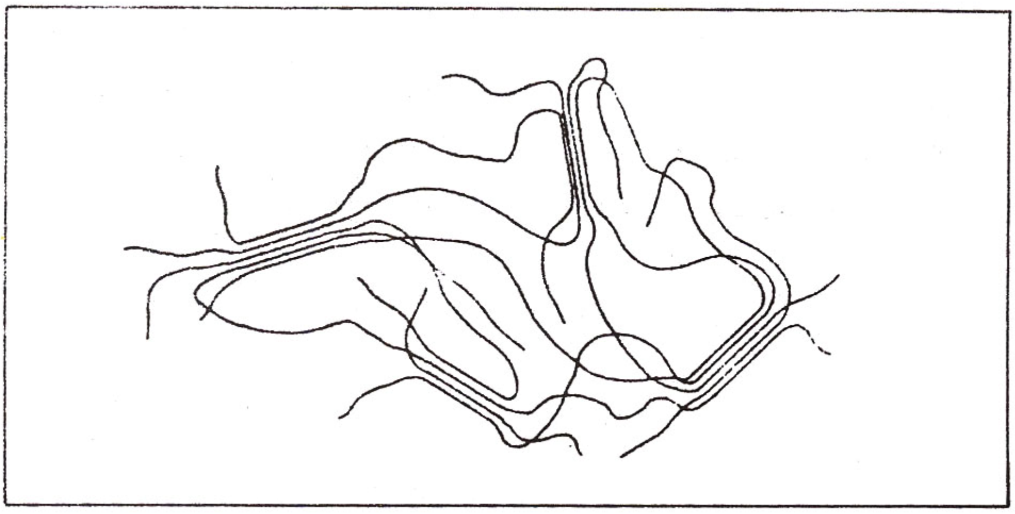
نظريات التبلور في البوليمرات
Crystallinity Theories of Polymers

هنالك مفهومان رئيسيان في الوقت الحاضر عن التبلور في البوليمرات، وهناك الكثير من الإثباتات العملية على صحة كل منهما. وتنطبق كل نظرية منهما على نوع معين من البوليمرات.

أ) نظرية الأجواء الوهاجة
(Fringed Micelle Theory)

عند فحص بعض البوليمرات المتبلورة تحت المجهر يلاحظ وجود أجواء بلورية منتظمة تعكس الضوء الساقط عليها. تكون هذه الأجواء البلورية مدفونة في البوليمر غير المتبلور. لقد فسرت هذه الظاهرة بأن جزيئات البوليمر تشترك في تكوين تراكيب منتظمة بلورية، إذ يمكن أن تشترك السلسلة البوليمرية الواحدة في تكوين أكثر من تركيب بلوري واحد. وقد استدل على ذلك من قياسات تشتت الأشعة السينية إذ تم حساب هذه الأجواء البلورية ووجد بأنها أصغر من أبعاد أطول السلاسل البوليمرية. وهذا يعني أن أي من هذه الأجواء البلورية ناتج عن اشتراك عدد من أجزاء السلاسل البوليمرية.

يمكن بواسطة هذه النظرية تفسير العديد من الملاحظات التجريبية منها مثلاً أن كثافة البوليمر الكلية تكون أقل من كثافة البوليمر التي يمكن حسابها من أبعاد الوحدة البلورية (unit cell). وهذا يعود إلى وجود جزء من البوليمر بشكل غير متبلور، وعلى هذا الأساس يمكن تفسير سبب انصهار البوليمر ضمن مدى معين من درجات الحرارة. يبين الشكل (٨) مخططاً لكيفية تكون التراكيب المنتظمة البلورية والمدفونة في البوليمر غير المتبلور حسب نظرية الأجواء الوهاجة.

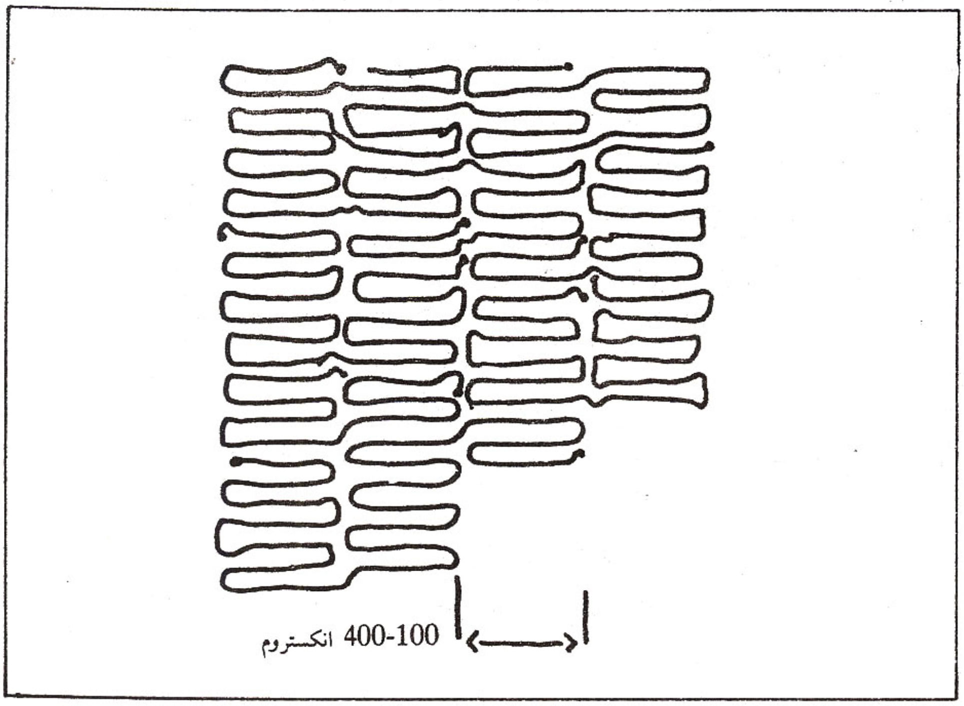


شكل (٨) : مخطط يوضح كيفية تكوين التراكيب البلورية المنتظمة حسب نظرية الأجواء الوهاجة (Fringed Micelle Theory)

ب) نظرية السلاسل لمطوية

Chain Folded Theory

إن اكتشاف بلورة البولي إيثيلين المنفردة (single crystal) في عام (1957) التي حصل عليها من تبريد محلول من البولي إيثيلين المخفف جداً (0.1 %) أدى إلى التفكير بأن التراكيب المنتظمة أو البلورية في بعض البوليمرات الخطية تنشأ من انطواء السلاسل البوليمرية على نفسها أو على بعضها كما هو مبين بالشكل (٩).



شكل (٩) : مخطط يوضح كيفية تكوين التراكيب البلورية حسب نظرية السلاسل المطوية.

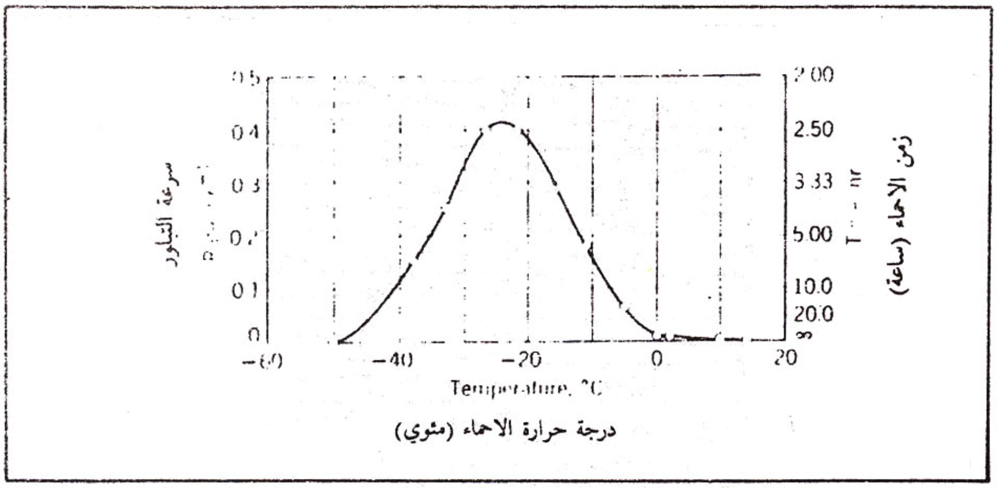
فحسب هذا المفهوم يمكن للسلسلة البوليمرية الواحدة أن تكون عدداً من الطيات (folds) ويبقى باقي السلسلة بشكل غير متبلور أو أن تشترك عدد من السلاسل البوليمرية في تكوين هذه الطيات المتراصفة مكونة التراكيب البلورية. تتكون هذه التراكيب البلورية سواءً عند تبريد محاليل البوليمرات المخففة أو عند تبريد منصهراتها. إن الطية الواحدة قد تحتوي على أكثر من وحدة تركيبية واحدة، فقد وجد مثلاً في النايلون -3 والنايلون -66 أنها تتكون من أربع وحدات تركيبية للطية الواحدة. إن طول هذه الطيات يعتمد على درجة حرارة التبلور (crystallization temperature) والتاريخ الحراري (thermal history) للبوليمر.

طرق تبلور البوليمرات
Crystallisation of Polymers

يمكن زيادة نسبة التبلور في بعض البوليمرات أو حث بعض البوليمرات الأخرى على التبلور بعدة طرق وذلك بزيادة حرية حركة السلاسل لأنه كما سبق ذكره إن درجة التبلور تعتمد على حرية حركة السلاسل. إن بعضاً من هذه الطرق متبعة صناعياً لزيادة درجة التبلور في الألياف الصناعية والرقائق (films). وسنناقش فيما يلي بعضاً من هذه الطرق بشيء من الإختصار :

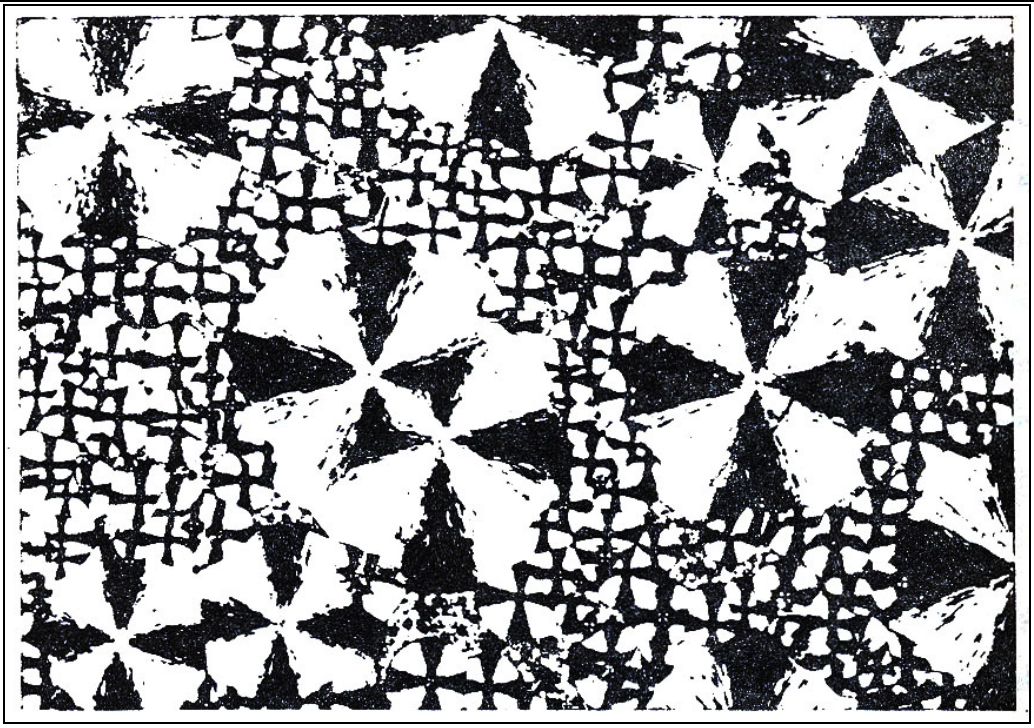
أ) البلورة بواسطة الإحماء عند درجات حرارية أقل من درجة انصهار البوليمر Crystallisation by Annealing

إن تسخين البوليمر عند درجات حرارية مرتفعة تزيد من قابلية السلاسل البوليمرية على الحركة، وبالنتيجة تزيد من قابليتها على التبلور. وعليه، تستخدم هذه الطريقة لزيادة درجة تبلور البوليمرات. إن زيادة نسبة التبلور بهذه الطريقة تعتمد على زمن الإحماء (annealing time) (لاحظ الشكل١٠) ودرجة حرارة الإحماء).



شكل (١٠) : يوضح مدى اعتماد سرعة التبلور على درجة حرارة التبلور وزمن التبلور بالنسبة للمطاط كمثال.

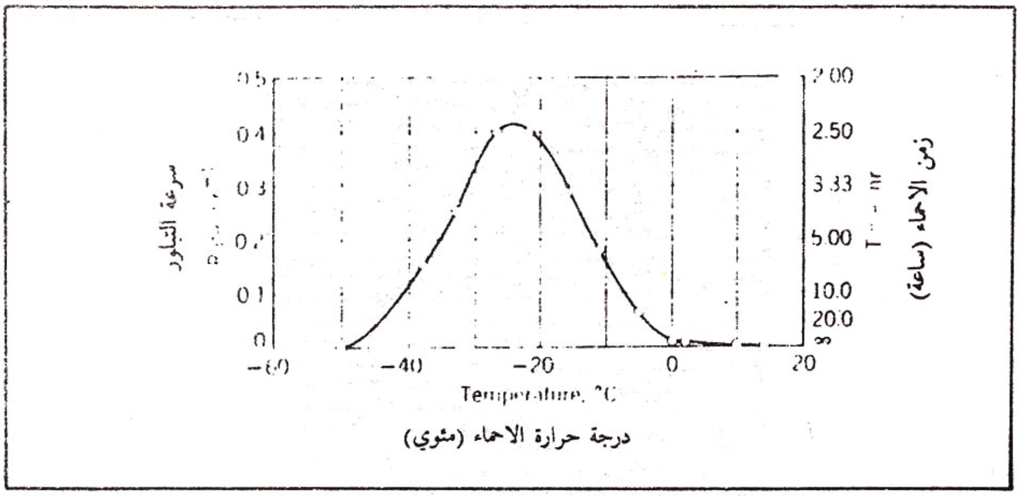
فلكل بوليمر درجة حرارة إحماء يتبلور عندها البوليمر بسرعة أكبر نسبياً. إن معدل الزيادة في درجة التبلور تكون عالية في البداية ثم تقل تدريجياً بمرور الزمن. يحدث تبلور البوليمرات بشكل عام عبر مراحل متعددة تبدأ بمرحلة تكوين النويات (Nucleation) وهذه بدورها تنمو لتكون تراكيب بلورية بهيئة أقراص صغيرة (spherulite) وأخيراً تتراصف الأقراص البلورية بهيئة صفائح متراصة (lamellae). ويبين الشكل (١١) نماذج من هذه التراكيب البلورية في البوليمرات.



شكل (١١) : يوضح أشكال التراكيب البلورية القرصية التي تتكون عند تبلور البوليمرات وهذه التراكيب تخص البولي إيثيلين.

تستخدم هذه الطريقة في زيادة درجة تبلور بعض البوليمرات المكونة للألياف الصناعية كالنايلون والبولي أسترات وذلك بتسخينها عند درجة حرارة الإحماء المناسبة التي تقع عادة بين درجة الإنتقال الزجاجي وبين درجة انصهار البوليمر البلورية. ويبين الشكل (١٢) كيفية تغير سرعة التبلور مع درجة حرارة الإحماء. فإن سرعة التبلور تكون بطيئة عند الدرجات الحرارية المنخفضة نسبياً وذلك لتقيد حركة السلاسل البوليمرية، إلا أنها تزداد تدريجياً إلى أن تبلغ ذروتها ثم تبدأ سرعة التبلور بالإنخفاض عند اقتراب درجة حرارة الإحماء من درجة انصهار

البوليمر لأن ذلك يؤدي الى انصهار التراكيب البلورية الصغيرة التي تسلك عادة كنويات لتكوين التراكيب البلورية الكبيرة.

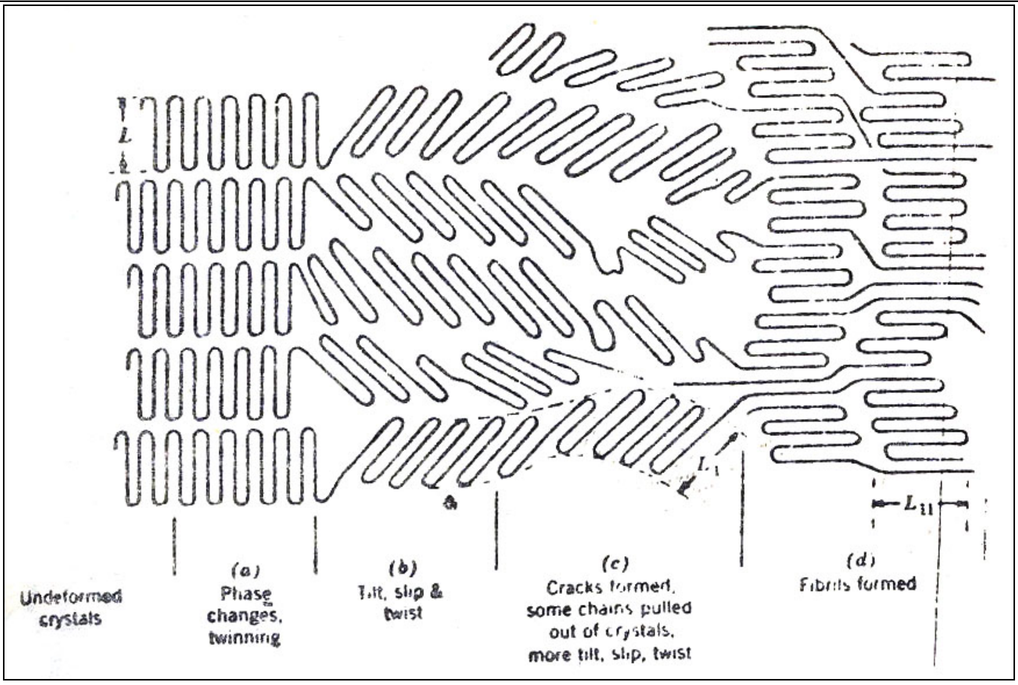


شكل (١٢) : شكل يوضح مدى اعتماد سرعة التبلور على درجة حرارة التبلور وزمن التبلور بالنسبة للمطاط كمثال.

ب) التبلور بواسطة السحب البارد
(Cold Drawing Crystallization)

عند تعريض شريط من البوليمر إلى قوة سحب فإن السلاسل البوليمرية المتوزعة في هذا الشريط بشكل عشوائي غير منتظم تنتظم باتجاه محور السحب وبذلك تتكون نوع من التراكيب البلورية المنتظمة وهذه من الظواهر المألوفة في بعض أنواع المطاط. أما عندما يكون البوليمر حاوياً على تراكيب بلورية منتظمة وعند تسليط قوة سحب عليها فإن هذه التراكيب البلورية ستنتظم وتتوجه باتجاه محور السحب وهذه العملية تؤدي بدورها

الى زيادة درجة التبلور في البوليمر. إن هذه الطريقة متبعة على النطاق الصناعي في زيادة درجة البلورة في الألياف الصناعية والرقائق إذ يجري توجيه هذه التراكيب البلورية المنتظمة باتجاه محور الليف مما يزيد من قوتها ومتانتها. وتعرف هذه العملية بالتوجيه (orientation). يبين الشكل (١٣) كيفية توجيه هذه التراكيب باتجاه محور السحب.



شكل (١٣) : مخطط يمثل كيفية توجيه التراكيب البلورية المنتظمة في الألياف عند تعرضها للسحب.

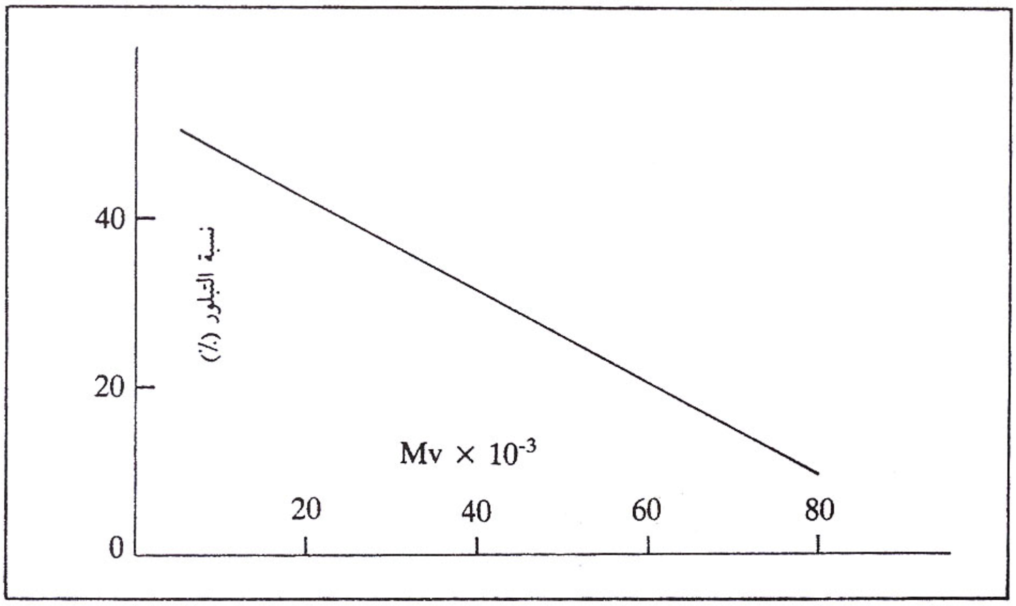
ج) التبلور بتأثير بعض المذيبات المسببة لتشقق البوليمر تحت الإجهاد

Crystallisation by the Effect of Stress – Cracking Solvents

إن لبعض المذيبات العضوية تأثير بليغ على بعض البوليمرات. فعند ملامسة هذه البوليمرات لبعض المذيبات المسببة للتشقق (cracking solvents) تظهر فيها تشققات صغيرة وهذه التشققات قد تكون سبباً في تمزق البوليمر عند تعرضه الى إجهاد. وتعتبر هذه الظاهرة من المساوئ المتعلقة لبعض البوليمرات مثل البولي كربونات والبولي سلفونات والبولي ستيرين وغيرها. ويصاحب هذه الظاهرة تكون تراكيب بلورية في البوليمر ويعتقد بأن السبب يعود الى انتشار المذيب الى داخل البوليمر مذوباً الجزيئات الصغيرة مؤدياً الى زيادة حركة السلاسل البوليمرية التي تصبح بمقدورها أن تترتب بهيئة تراكيب بلورية منتظمة.

يبين الشكل (١٤) زيادة درجة التبلور في البولي كربونات مع الوزن الجزيئي عند معاملتها مع الأسيتون كمثال على هذا النوع من المذيبات المسببة لتشقق البوليمرات. وتختلف المذيبات العضوية من حيث شدة تأثيرها على البوليمرات. ومن الأمثلة

علـى هـذه المـذيبات : الكحـولات، الأسـترات، الكيتونـات ورابـع كلوريد الكربون وغيرها.



شكل (١٤) : تبلـور البـولي كربونـات نتيجـة لمعاملتهـا مـع الأسـيتون لمـدة 48 ساعة وتغير نسبة التبلور مع الوزن الجزيئي.

ميكانيكية وحركية تبلور البوليمرات
Mechanism and Kinetic of Crystallisation

إن تكوين التراكيب البلورية في البوليمرات يبدأ عادة بتكوين النويات (nucleation) التي تنشأ نتيجة لالتقاء بعض أجزاء السلاسل البوليمرية مع بعضها. تكون هذه النويات معرضة لنوعين من العمليات : **الأولى،** تتضمن نمو هذه النويات لتشمل مقاطع أكبر من السلاسل البوليمرية أو السلاسل المجاورة بفعل تأثير القوى بين السلاسل، **والعملية الثانية،** تتضمن اضمحلال هذه النويات بفعل حركة الجزيئات الموجودة في الحالة غير المتبلورة. إن هذه القوى هي المسيطرة عندما تكون درجة الحرارة أعلى من درجة انصهار البوليمر. عليه، فإن سرعة النمو وتكوين التراكيب البلورية تعتمد على سرعتي هاتين العمليتين المتضادتين.

إن تكوين التراكيب البلورية من منصهر البوليمر تعتمد اعتماداً كلياً على لزوجة المنصهر فعندما تنخفض درجة حرارة المنصهر تزداد لزوجة منصهر البوليمر زيادة كبيرة نتيجة لذلك تتباطأ حركة انتقال الجزيئات أو السلاسل البوليمرية داخل المنصهر. عليه، فإن سرعة تكوين نويات جديدة للتراكيب البلورية تكون بطيئة جداً نتيجة لذلك فإن الجزيئات أو السلاسل

البوليمرية تتجمد في مواقعها مكونة بوليمر غير متبلور أو ما يدعى بالبوليمر الزجاجي (glass polymer) أسوة بالزجاج الاعتيادي والتي تكون فيها الجزيئات منتشرة بنفس هيئتها الموجودة في الحالة السائلة. عليه، فإن التبريد المفاجيء عادة يمنع أو يحد من تكون التراكيب البلورية في البوليمر، لأن سرعة التبريد تكون عالية لا تسمح للنويات بالنمو لتكوين تراكيب بلورية أكبر حجماً. أما تبريد المنصهر بشكل تدريجي وببطء فيساعد على تكوين ونمو التراكيب البلورية.

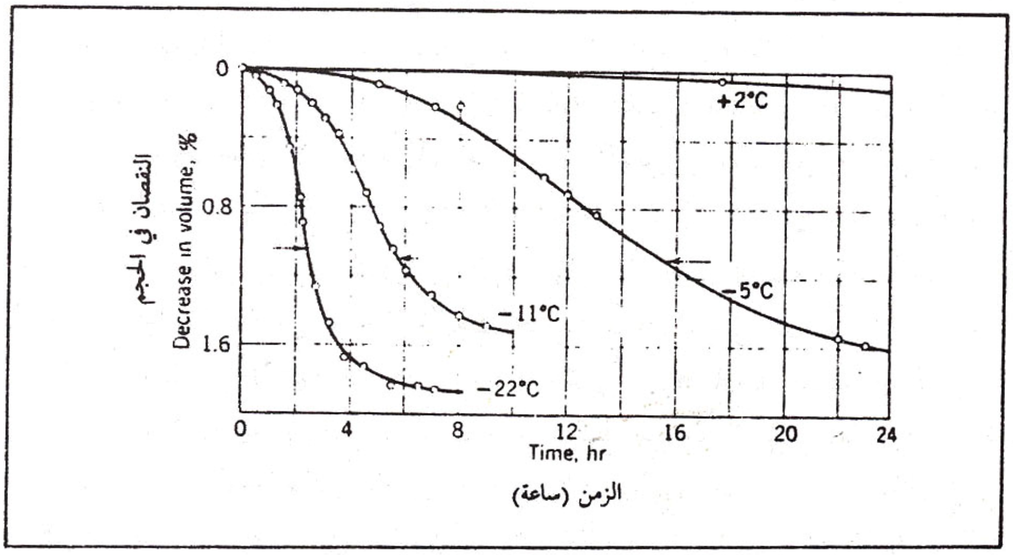
إن المواد البلورية القادرة على التبلور والتي لها درجة انصهار محددة يكون لها في منصهراتها عند أية درجة حرارية معينة مجموعة من السلاسل البوليمرية أو أجزاء منها درجة محددة من الإنتظام أو التقارب بسبب القوى بين السلاسل فعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة انصهارها تبدأ الأجزاء المتكتلة من السلاسل بالنمو وإضافة المزيد من السلاسل أو الجزيئات المجاورة الى الهيكل البلوري وبذلك ينمو الهيكل البلوري إلى أقراص صغيرة ثم الى صفائح بلورية (lamellae) ويدعى هذا النمط من التبلور بالتبلور المتجانس (homogeneous crystallization). غير أن هنالك نمط آخر من التبلور ناتج عن وجود دقائق صلبة صغيرة بمثابة شوائب

صلبة في منصهر البوليمر وهذه الشوائب الصلبة تقوم بدور النويات وبذلك تكون سرعة نمو وتكوين التراكيب البلورية أكبر بكثير مما في التبلور المتجانس الذي يحتاج إلى فترة زمنية محددة بغية تكوين الويات يدعى هذا النمط من التبلور بالتبلور غير المتجانس، ويختلف هذان النمطان من حيث حركية التبلور.
وقد درست حركية التبلور بإسهاب من قبل العالم أفرامي (avrami) الذي عبر عن حركية التبلور من خلال معادلته المشهورة التي تعبر عن سرعة زيادة الجزء المتبلور في البوليمر.

يمكن دراسة حركية تبلور البوليمرات بطريقتين تعتمد الأولى على دراسة تغير خواص البوليمر الفيزيائية مع نسبة التبلور المتكونة في البوليمر. مثلاً دراسة تغير الحجم النوعي (specific volume) كدالة لزمن التبلور عند ثبوت درجة الحرارة وتعتمد الطريقة الثانية على دراسة سرعة تكون ونمو الأقراص البلورية الصغيرة (spherulite) بواسطة المجاهر (لاحظ الشكل ١١)

إن تكون التركيب البلورية في البوليمر هو ليس تغيراً آنياً (instantaneous) فيلاحظ من الخط البياني لتغير الحجم

النـوعي مـع زمـن التبلـور عنـد درجـات حراريـة تقـع دون درجـة انصـهاره (شكل ١٥).



شكل (١٥) : دراسة سرعة التبلور من العلاقة بين النقصان في الحجم النوعي مع زمن التبلور عند درجات حرارية مختلفة بالنسبة للمطاط الطبيعي.

أن نسبة البلورة تتغير مع زمن التبلور ولا تكتمل عمليـة التبلـور إلا بعد فترة طويلة نسبياً. عليه، يعبر عادة عن سرعة التبلور فـي البوليمرات عند درجة حرارة معينـة بدلالـة مقلوب الزمن الـلازم للحصـول علـى نفس التغير فـي الحجم النـوعي الكلـي. فعلـى هذا الأسـاس يلاحـظ مـن الشـكل السـابق أن سـرعة التبلـور تـزداد بانخفـاض درجـة حـرارة المنصـهر إلـى أن تبلـغ نـهايتـهـا العظمـى تبدأ بعدئذ بالإنخفاض وذلك بسبب تقيد حركة السلاسل البوليمرية أو عنـدما تصـبح عمليـة التبلـور معتمـدة علـى انتشـار أجـزاء السلاسل البوليمرية. ليس نتيجة لانتقالها.

يمكن التعبير عن سرعة التبلور بدلالة قياس التغير في الحجم النوعي للبوليمر باستخدام جهاز مقياس الحجم (dilatometer). يمكن التعبير عن معادلة أفرامي (avrami) بدلالة الحجم النوعي كما يلي :

$$\ln(1 - \theta) = K\, t^n$$

حيث أن :

θ : هي درجة التبلور

K : ثابت سرعة التبلور

T : زمن التبلور

n : معامل أسي (exponent) يعتمد على طبيعة تكوين النويات (nucleation). وبالتعويض عن الحجم النوعي في هذه المعادلة تصبح :

$$\ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0} = -\left(\frac{1}{W_c}\right) K t^2$$

حيث أن :

V_∞, V_0 : تمثل الحجوم النوعية عند الزمن الموضح عندها.

W_c : الكسر الوزني (Weight Fraction) للجزء المتبلور من البوليمر

الحالة الزجاجية والبوليمرات غير المتبلورة
Glassy State and Amorphous Polymers

يرجع تاريخ استخدام البوليمرات غير المتبلورة الى بداية القرن السابق والتي بدأت بأسترات السليلوز (cellulose esters). لقد عرفت مثل هذه البوليمرات بالبوليمرات الزجاجية أسوة بالزجاج الإعتيادي لكونها سوائل ذات جزيئات متجمدة في وضعيات مماثلة لوضعياتها في حالة السيولة. وفيما يلي سنقتصر على استخدام مصطلح البوليمرات الزجاجية للتعبير عن البوليمرات غير المتبلورة (amorphous). ومن أهم البوليمرات الزجاجية ذات الأهمية الصناعية في الوقت الحاضر هي البولي ستايرين وبولي (كلوريد الفاينيل) والبولي كربونات وأسترات السليلوز وبولي أكسيد الفنيلين وبولي ميثيل ميثا أكريلات والبولي أكريلونتريل. تتسم البوليمرات الزجاجية ببعض الخواص المرغوبة مثل شفافيتها وسهولة تصنيعها.

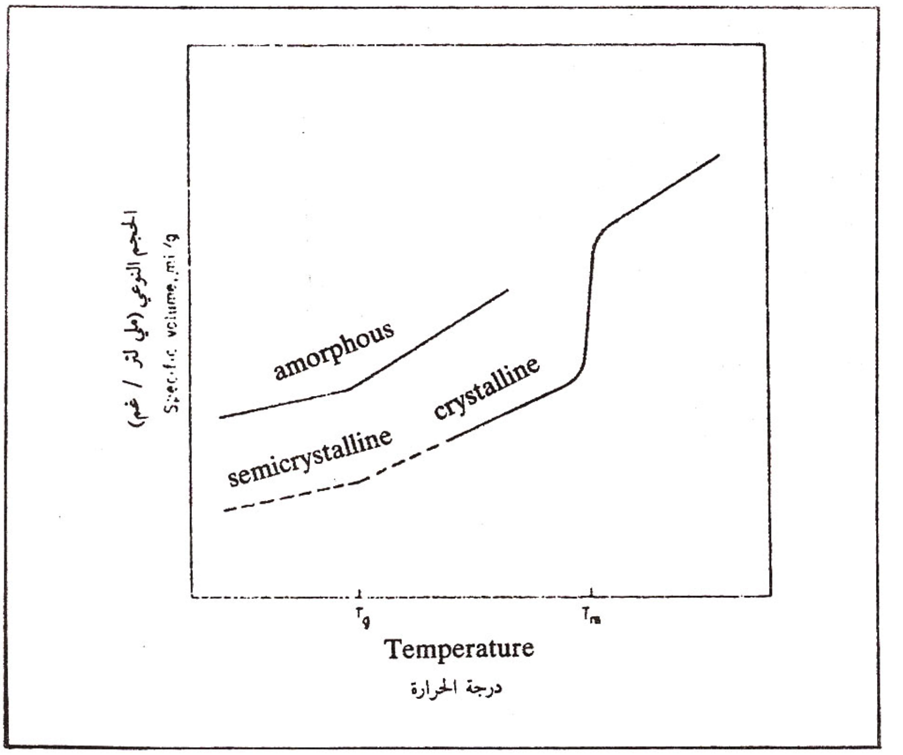
إن المفهوم المتفق عليه بالنسبة للبوليمرات غير المتبلورة هو : البوليمرات التي لا تظهر أية درجة من التبلور عند فحصها بالأشعة السينية. غير أن ذلك لا ينفي وجود تراكيب منتظمة صغيرة جداً بين أجزاء السلاسل البوليمرية. **ولقد وضعت عدة نظريات لتفسير الحالة الفيزيائية لهذه البوليمرات.**

نظريات الحالة الزجاجية في البوليمرات غير المتبلورة

إن تكـون البـوليمرات الزجاجيـة (غيـر المتبلـورة) عنـد تبريـد منصهرات هذه البوليمرات يعود الـى الزيـادة الكبيرة فـي لزوجة المنصـــهر، عنــد انخفــاض درجــة الحــرارة إلـــى دون درجــة الإنصهار. عندئذ تتغير حركة السلاسل فإذا كانت سرعة تكون ونمو التراكيب البلورية بطيئة عندئذ تتجمد السلاسل البوليمريـة في وضعيتها الموجودة في الحالـة السـائلة، بذلك يتحول البـوليمر إلـى حالـة زجاجيـة غيـر متبلـورة. أمـا بالنسـبة للبـوليمرات شـبه المتبلـورة (semicrystalline polymers) والتـــي بـدورها تحتوي علـى نسبة معينـة من البـوليمر بحالـة متبلـورة تاركـاً بقية البـوليمر بحالـة غيـر متبلـورة. وهذه الظـاهرة موجـودة حتـى مع البوليمرات المتبلـورة. غيـر أن نسبة الجـزء المتبلـور تكون أكبـر مـن الجـزء الموجـود بالحالـة الزجاجيـة فعنـدما تـنخفض درجـة حرارة المنصـهر وتتقيد حركة الجزيئات بسبب الزيادة الفائقة فـي لزوجـة المنصـهر إذ تبلـغ لزوجـة البـوليمرات الزجاجيـة حـوالي (10^{11} – 10^{15} Poise) وتبقـى حريـة الحركـة فـي البـوليمر الزجـاجي (السـائل المتجمد) مقتصـرة علـى المجـاميع المعوضـة ونهايـــات سلاســـل البـــوليمر غيـــر أن البـــوليمر يبقـــى مرنـــاً (flexible) إلى أن تبلغ درجة الحرارة ما يدعى بدرجة الانتقال

الزجــاجي (glass-transition temperature)، الدرجــة الحراريــة التــي تحصــل عنـدها تغيـرات ملحوظــة فــي صــفات البــوليمر الزجــاجي الفيزيائيــة والميكانيكيــة مثــل تغيــر الحجــم النـوعي والسـعة الحراريـة والحـرارة النوعيـة ومعامـل المرونـة (elastic modulus) وغيرها من الخـواص. يبـين الشـكل (١٦) كيفيـة تغيـر الحجـم النـوعي للبـوليمر الزجـاجي مـع تغيـر درجـة الحـرارة. ويمكـن الحصـول علـى علاقـات بيانيـة مماثلـة بالنسـبة للخواص الأخرى للبوليمر.

ويلاحظ من الشكل (١٦) أن لسرعة التبريد تأثير كبير علـى نـوع البـوليمر النـاتج فـإذا كـان التبريـد بطيئـاً جـداً فـإن ذلـك قـد يفسـح المجـال للسلاسـل البوليمريـة بالحركـة الموضـعية وترتيـب نفسـها على هيئة تراكيب بلورية.



شكل (١٦) : يوضح كيفية تغير الحجم النوعي مع درجة الحرارة وخاصة عند درجة الإنتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الإنصهار البلورية (T_m) عند التبريد البطيء للمنصهر.

لقد وضعت العديد من النظريات حول تفسير تغير هذه الخواص وخاصة عند درجة الإنتقال الزجاجي (T_g). **ومن أكثر النظريات المقبولة في هذا المجال هي نظرية الحجم الحر (free volume theory).** فحسب مفهوم هذه النظرية بأن البوليمرات الزجاجية تحتوي على حجوم حرة غير مشغولة بجزيئات البوليمر وأن وجود هذه الحجوم الحرة هو السبب في كون كثافة البوليمرات الزجاجية أقل من كثافة نظيراتها من البوليمرات المتبلورة، غير أن كثافة البوليمرات الزجاجية تختلف

عن كثافة السوائل المناظرة لها، فعند أخذ مزيج من البوليمر والمونومر يلاحظ أن النقصان في الحجم النوعي للمزيج يقل تدريجياً بازدياد نسبة البوليمر في المزيج أي بازدياد نسبة التحويل (conversion) وتكون هذه الزيادة بشكل خطي إلى أن يبلغ البوليمر تركيزاً عالياً في المزيج عندما تصبح لزوجة المزيج عالية جداً، أي عندما تتقيد حركة الجزيئات وتتجمد السلاسل البوليمرية في مواضعها. فعندئذ يصبح الحجم النوعي للبوليمر غير المتبلور $\left(V_{am}^{o}\right)$ أكبر من الحجم النوعي للبوليمر السائل $\left(V_{l}^{o}\right)$ عند نفس درجة الحرارة نتيجة لذلك تصبح كثافة البوليمر السائل (المنصهر) أعلى من كثافة البوليمر الصلب وذلك لأن البوليمر المتجمد يحتوي على حجوم حرة (Free Volumes)، تكون أبعاد هذه الحجوم الحرة بحدود أبعاد الذرات. يمكن حساب الحجم الحر الموجود في البوليمر من العلاقة التالية :

$$f = \frac{V_{am}{}^{o} - V_{l}^{o}}{V_{am}{}^{o}}$$

لقد تم حساب الحجم الحر(f) لعدد من البوليمرات ووجد بأنه يمثل حوالي (2.5 %).

وهناك تعبير آخر لحساب الحجم الحر في البوليمر بدلالة الحجم النوعي للبوليمر غير المتبلور $\left(V_{am}^{o}\right)$ المقاس عند درجة T. ومن الحجم النوعي المحسوب من أنصاف أقطار فان درفالز (van der Waals Radii) كما في العلاقة التالية :

$$F_{\text{vacant volume}} = \frac{V_{am}{}^{o} - V_{vdw}{}^{o}}{V_{am}{}^{o}}$$

إضافة إلى الحجم الحر الذي سبق الكلام عنه ففي البوليمرات أسوة بالمواد الأخرى حجم حر متوفر للتمدد الحر (thermal expansion). ويمكن حسابه من الحجوم النوعية للبوليمر المتبلور وغير المتبلور عند درجة الصفر المطلق.

$$F_{exp} = \frac{\left(V_{am}\right)_{o}^{o} - \left(V_{cr.}\right)_{o}^{o}}{\left(V_{am}\right)_{o}^{o}}$$

لقد أثبتت العديد من الدراسات المعتمدة على تشتت النيوترونات (neutron scattering) وتشتت الأشعة السينية (X-ray scattering) والدراسات المعتمدة على فحوصات المجهر الإلكتروني أن وضعية جزيئات البوليمر في الحالة الزجاجية تشبه إلى حد كبير وضعية السلاسل البوليمرية في المحاليل المخففة إلا أنه يوجد بين سلاسل البوليمر المتصلب نوع

مـن التـداخل الفيزيـائي (physical entanglement) ولهـذا التداخل تأثير كبير على الصفات الميكانيكية للبوليمرات.

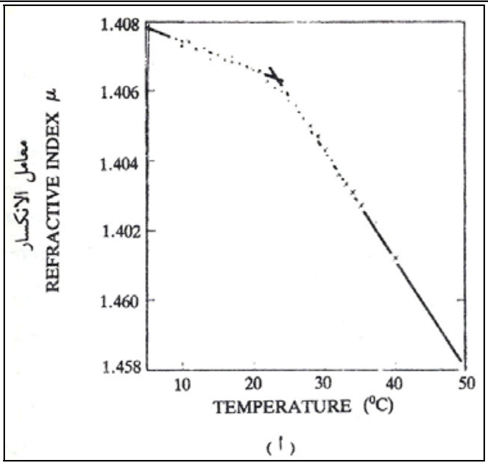
درجة الانتقال الزجاجي

Glass – Transition Temperature

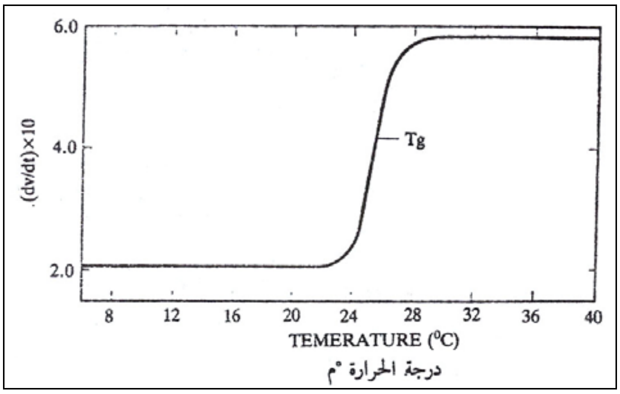
من المناقشات السابقة لاحظنا أن معظم البوليمرات هي إما بوليمرات غير متبلورة (زجاجية) أو تحتوي على مناطق غير متبلورة حتى ولو كانت من البوليمرات المتبلورة. من خصائص الحالة الزجاجية في البوليمرات هو تغير صفاتها الميكانيكية والفيزيائية عند درجة حرارة معينة تدعى درجة الإنتقال الزجاجي والتي يرمز لها عادة بالرمز (T_g)، الدرجة الحرارية التي يتحول عندها البوليمر من مادة زجاجية صلبة قوية الى مادة مرنة جلدية فوق درجة الإنتقال الزجاجي يكون البوليمر ليناً (Soft) ومرناً (flexible). ويكون البوليمر عند هذه الرجات الحرارية إما في الحالة المطاطية (rubbery state) أو بهيئة سوائل عالية اللزوجة تتغير خواص البوليمر الميكانيكية تغيراً كبيراً عند درجة الانتقال الزجاجي. فمثلاً يقل معامل المرونة (elastic modulus) بحوالي (1000) مرة عندما ترتفع درجة الحرارة فوق درجة الانتقال الزجاجي ولهذا السبب تعتبر درجة الانتقال الزجاجي من أهم الخصائص الفيزيائية للبوليمرات من حيث اعتماد الخواص الميكانيكية للبوليمرات عليها. **فتحصل**

تغيـرات كبيـرة فـي العديـد مـن الثوابـت الفيزيائيـة عنـد درجـة الإنتقال الزجاجي. منـها على سبيل المثال لا الحصر :

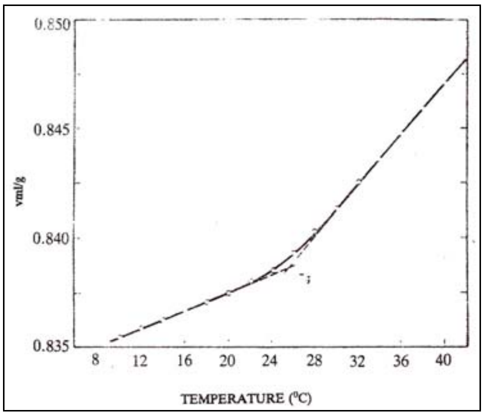
معامـل التمـدد الحـراري (thermal expansion)، والسـعة الحراريـــة (heat capacity)، معامـــل الانكســـار (refractive index)، التضـــاؤل الميكـــانيكي (mechanical damping)، ســلوك الــرنين المغناطيســي (nuclear magnetic resonance behaviour) والخـواص الكهربيـة (electrical properties) وغيرهـا. ويبـين الشـكل (١٧) نماذج من هذه العلاقات واعتمادها على T_g.



(أ)



(ب)



(ج)

شكل (١٧) : تغير الخواص الفيزيائية للبوليمرات عند درجة الإنتقال الزجاجي.
أ) معامل الإنكسار **ب)** معامل التمدد الحراري **ج)** الحجم النوعي بالنسبة لبولي خلات الفينيل.

تتصف البوليمرات المطاطية أو المرنة (elastomers) بأن درجة انتقالها الزجاجية (T_g) تقع تحت درجة الحرارة الطبيعية ودرجة حرارة الغرفة ولهذا السبب تتصف بالمرونة بينما تكون درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات الهشة (brittle) والصلدة (rigid) فوق درجة حرارة الغرفة.

لا تعتبر درجة الإنتقال الزجاجي انتقالاً حقيقياً من الرتبة الأولى (first order transition) ويعود سبب ذلك إلى عدم تغير الحالة الفيزيائية للبوليمر قبل وبعد هذه الدرجة الحرارية. بينما نلاحظ أن درجة الإنصهار البلورية تعتبر انتقالاً حقيقياً من الرتبة الأولى لأنها تتضمن على تغير في الطور الفيزيائي عندما يتحول البوليمر من صلب متبلور الى منصهر سائل لزج.

العوامل المؤثرة على درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمرات

Factors Affecting T_g

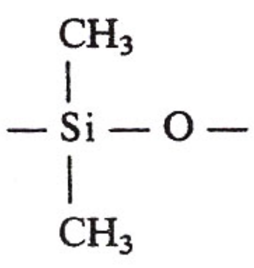
هنالك كثير من العوامل التـي تـؤثر علـى T_g. يعتمـد البعض منهـا علـى التركيـب الكيميـائي والأخـرى تعتمـد علـى بنيـة السلاسـل البوليمرية وسنناقش فيمـا يلـي هذين النـوعين من العوامل بشـيء من التفصيل لأهميتها الكبيرة :

١- العوامل المعتمدة على التركيب الكيميائي :

أ) صلادة السلاسل البوليمرية ومرونتها

Rigidity and Flexibility of Polymer Chain

إن وجـود مجـاميع معوضـة أو أواصـر كيميائيـة تزيـد مـن مرونـة السلاسل البوليمرية وتخفض درجة الإنتقال الزجاجي. من الأمثلة علـى هذه المجـاميع أو التراكيب التـي تزيـد مـن مرونـة السلاسـل هــــي التراكيـــــب الأليفاتيـــــة، الارتباطـــــات الإيثريـــــة (ether linkage) ومجاميع أخرى مثل :



إن وجود مجاميع أليفاتية معوضة على سلسلة البوليمر تؤثر على T_g وكلما ازداد طول السلسلة الأليفاتية المعوضة كلما انخفضت T_g.

مثال توضيحي :

يبين الجدول (٦) التالي تأثير طول السلسلة الأليفاتية كمجموعة معوضة على سلسلة البوليمر على درجة الإنتقال الزجاجي لمجموعة من البولي أسترات (الأكريلات acrylates).

جدول (٦) : تأثير طول السلسلة الأليفاتية الموجودة كمجموعة معوضة لسلسلة من أسترات بوليمرات الميثاكريلات (Methacrylate Esters)

الإستر	T_g (°C)
استر الميثيل	105
استر الإيثيل	65
استر ن- بروبيل	35
استر ن - بيوتيل	21
استر ن - هكسيل	- 5
ن - أكتيل	- 20
ن – دو ديكيل	- 65

ب) المجاميع الصلدة (Rigid Groups)

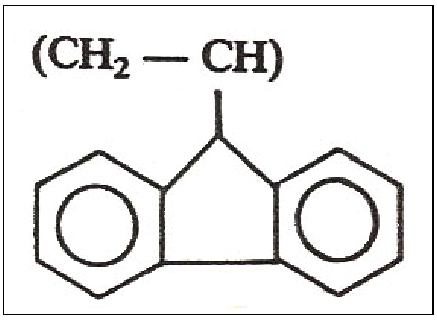
إن وجـود مجـاميع صـلدة مثـل التراكيـب الأروماتيـة المعوضـة ومجـاميع البيوتيـل الثالثيـة تزيـد مـن درجـة الإنتقـال الزجـاجي للبوليمر وإن وجود مجاميع معوضة معيقة علـى سلسلة البـوليمر تخفض T_g للبوليمر.

مثال توضيحي :

يمكـن توضـيح تـأثير المجـاميع الصـلدة علـى درجـة الإنتقـال الزجاجي للبوليمر من ملاحظة T_g لسلسلة من البوليمرات كما في الجدول (٧).

جدول (٧) : المجاميع الصلدة على درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمر

البوليمر	T_g (°C)
بولي إيثيلين	- 120
بولي بروبيلين	- 10
بولي ستايرين	100
بولي ٢، ٦ – ثنائي كلورو – ستايرين	167
بولي فينيل كاربازول	208



بولي فينيل كاربازول

يلاحظ من الجدول زيادة T_g للبوليمر بنقصان مرونة المجموعة المعوضة وليس فقط حجمها، لأن زيادة حجم المجموعة المعوضة يؤثر أيضاً على T_g فيخفضها.

ج) قطبية البوليمر Polymer Polarity

إن لقطبية السلاسل البوليمرية وكثافة طاقة التماسك (cohesive energy) تأثير كبير على (T_g)، فتزداد (T_g) بزيادة قطبية البوليمر وزيادة كثافة طاقة التماسك،

مثال توضيحي :

يمكن ملاحظة ذلك من التمعن في منظومة البوليمرات في الجدول (٨).

جدول (٨) : تأثير قطبية السلاسل البوليمرية على T_g

البوليمر	T_g (°C)
بولي بروبيلين	- 10
بولي (كلوريد الفاينيل)	85
بولي أكريلونتريل	101

يلاحظ من هذه المجموعة من البوليمرات أن حجم المجموعة المعوضة متساو تقريباً إلا أنها تختلف في قطبيتها. ويمكن توضيح تأثير كثافة طاقة التماسك التي تعبر عن مقدار القوى بين جزيئات البوليمر من ملاحظة المنظومة من البوليمرات في الجدول (٩).

جدول (٩) : تأثير كثافة طاقة التماسك على T_g

البوليمر	T_g (°C)
بولي أكريلات الميثيل	3
بولي (حامض الأكريليك)	106
بولي (أكريلات الخارصين)	أكثر من 400

يلاحظ من المنظومة أعلاه من البوليمرات أن وجود الأواصر الهيدروجينية في بولي حامض الأكريليك ترفع T_g لأنها تزيد من مقدار القوى الجزيئية ولكن عند إدخال أواصر أيونية في البوليمر الثالث يلاحظ الزيادة الكبيرة التي طرأت على T_g.

د) تناظر السلسلة البوليمرية

(Symmetry of Polymer Chains)

تـزداد T_g للبـوليمرات كلمـا قـل تنـاظر البـوليمر، فللبـوليمرات المتناظرة T_g أقل من البوليمرات غير المتناظرة.

مثال توضيحي :

يمكن ملاحظة هذا التأثير من التمعن في المنظومتين التاليتين من البوليمرات (جدول ١٠) وجدول (١١) :

جدول (١٠)

البوليمر	T_g (°C)
بولي بروبيلين	- 10
بولي أيزوبيوتيلين	- 70

جدول (١١)

البوليمر	T_g (°C)
بولي كلوريد الفاينيل	85
بولي كلوريد الفانيليدين	- 19

هـ) الحجم الحر في البوليمر (Free Volume)

تعتمـد T_g للبـوليمرات اعتمـاداً كبيـراً علـى الحجـم الحـر ويمكـن التعبير عن هذه العلاقة من المعادلة التجريبية التالية :

$$\left(\alpha_1 - \alpha_g\right) T_g = 0.113 \pm 0.0003$$

وتبين العلاقة $\left[(\alpha_1 - \alpha_g)T_g = 0.113 \pm 0.0003\right]$ مدى اعتماد T_g على الضغط الخارجي المسلط.

حيث أن :

α_1 : المعامل الحجمي لمعامل التمدد الحراري فوق درجة الانتقال الزجاجي.

α_g : المعامل الحجمي لمعامل التمدد الحراري تحت درجة الانتقال الزجاجي.

لقد وجد بأن الضغط الخارجي المسلط على البوليمر يزيد من T_g وذلك لأنه يؤدي إلى نقصان الحجم الحر.

مثال توضيحي :

من الجدول (١٢) :

- وجد بأن مقدار التغير في T_g لبولي (خلات الفاينيل) يبلغ (0.022 ºC/atm) لكل ضغط جو مسلط على البوليمر.
- بالنسبة لبولي (كلوريد الفاينيل) فإنها تبلغ (0.014 ºC/atm)،
- لبولي ميثيل ميثا أكريلات حوالي (0.018 ºC/atm). وتبلغ هذه الزيادة (0.017 ºC/atm) ،
- للبولي بروبيلين (0.2 ºC/atm).

فمن الناحية النظرية تكون الزيادة في T_g كدالة للنسبة بين :

الإنضـغاطية (compressibility) : معامـل التمـدد الحـراري للبوليمر.

جدول (١٢) : مدى اعتماد T_g للبوليمر على الضغط الخارجي المسلط.

البوليمر	التغير في T_g لكل ضغط جوي مسلط على البوليمر (ºC/atm)
بولي (خلات الفاينيل)	0.022 ºC/atm
بولي (كلوريد الفاينيل)	0.014 ºC/atm
بولي ميثيل ميثا أكريلات	0.018 ºC/atm
بولي بروبيلين	0.2 ºC/atm

و الإعاقة الفراغية (Stearic Hindrance)

تـزداد درجـة الإنتقال الزجـاجي للبـوليمر بوجـود مجـاميع مسـببة للإعاقة الفراغية للسلاسل البوليمرية.

مثال توضيحي :

- فمـــثلاً لـــو أخـــذنا بـــولي (بـــارا ميثيـــل ســـتايرين) لـــه (T_g = 101 ºC)، بينما تبلغ T_g للبولي أورثو ميثيل ستايرين (T_g = 125 ºC) بسبب وجود مجموعة الميثيل في الموقع أورثو التي بدورها تقيد حركة حلقة البنزين

- ولو أخذنا مثلاً بولي (أكريلات الميثيل) التي تبلغ لها (T_g = 3 ºC) بينما تبلغ T_g لبولي (ميثيل ميثا أكريلات (T_g = 105 ºC)، ويعود سبب ذلك إلى الإعاقة الفراغية التي تفرضها مجموعة الميثيل على سلسلة البوليمر.

٢) العوامل التركيبية المؤثرة

Structural Factors Affecting T_g

هنالك عدد من العوامل التركيبية المؤثرة على درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمرات أهمها :

أ) الوزن الجزيئي (Molecular Weight)

للوزن الجزيئي للبوليمرات تأثير ملحوظ على T_g ويمكن التعبير عن ذلك بدلالة المعادلة التجريبية التالية :

$$T_g = T_g\infty - \frac{k}{M_n}$$

حيث أن k : ثابت خاص بكل بوليمر.

جدول (١٣)

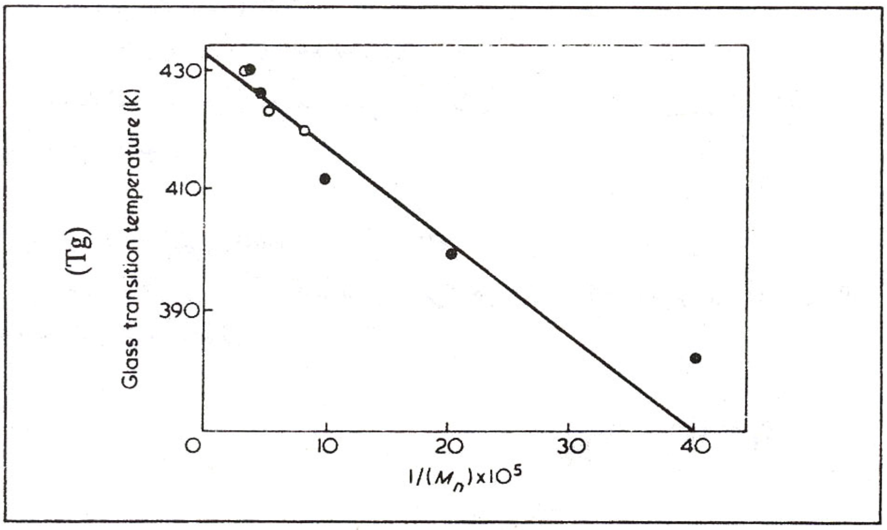
البوليمر	k
بولي ستايرين	1.75×10^5 mol K
بولي كربونات	1.45×10^5 mol K

وقد وجد أن T_g للبولي ستايرين ذي الوزن الجزيئي (10^4) تبلغ (T_g = 83 ºC)، غير أنها تبلغ (T_g = 100 ºC) عندما يكون الوزن الجزيئي عال جداً (جدول ١٤).

جدول (١٤)

البوليمر	الوزن الجزيئي	T_g (ºC)
للبولي ستايرين	10^4	83
	الوزن الجزيئي أعلى من 10^4	100

ويعود سبب ذلك إلى نقصان الحجم الحر بسبب نقصان تركيز نهايات السلاسل البوليمرية لأن الحجم الحر لنهايات السلاسل يكون أكبر مما لباقي أجزاء السلسلة الأخرى (لاحظ الشكل ١٨)



شكل (١٨) : تأثير الوزن الجزيئي على درجة الإنتقال الزجاجي بالنسبة للبولي كربونات كمثال.

ب) التشابك Crosslinking

تزداد T_g بزيادة درجة تشابك البوليمرات لأن عملية التشابك تقيد حركة السلاسل. وتستغل هذه الفكرة تكنولوجياً في زيادة Tg لبعض البوليمرات كما هو الحال في تقسية (curing) المطاط بعملية الفلكنة (التقسية) (vulcanisation) فترتفع T_g للبوليمر كلما ازدادت درجة التشابك كما هو الحال مع بعض راتنجات الفينول – فورمالدهيد، راتنجات الإيبوكسي (epoxy resin) فتزداد T_g تدريجياً بزيادة درجة التشابك إلى درجة قد تصبح T_g للبوليمر أعلى من درجة تفككه (decomposition). ويمكن

التعبير عن تأثير التشابك على البوليمر من العلاقة التجريبية التالية :

$$T_g - T_g^o = \frac{3.9 \times 10^4}{M_c}$$

حيث أن M_c : المعدل العدد للوزن الجزيئي لمقاطع السلاسل الموجودة بين نقاط التشابك (crosslinking points) وأن T_g هي درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر غير المتشابك. وهناك تعبير آخر يبين تأثير التشابك على T_g وهو :

$$\frac{T_g - T_g^o}{T_g^o} \approx \frac{k\, x_c}{1 - x} \approx \frac{2k}{n_c}$$

حيث أن :

x_c : الكسر المولي لوحدات المونومر المتشابكة.

n_c : معدل عدد ذرات الكربون الموجودة في السلسلة الرئيسة للبوليمر بين نقاط التشابك.

وقيمة T_g يجب أن تكون مقاسة بالدرجات المطلقة، وقيمة k التي وجدت تجريبياً تتراوح بين (1.2-1) وهي تمثل عادة دالة للنسبة بين الحركة الجزئية (segmental mobilities) للبوليمر المتشابك إلى الحركة الجزئية للبوليمر غير المتشابك.

ج) البلمرة المشتركة Co-Polymerization

إن درجة الإنتقال الزجاجي للكوبوليمرات تتوسط بين T_g لكلا نوعي البوليمرين المتجانسين (homopolymers) المتكون منها البوليمر. ويمكن التعبير عن العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ودرجة انتقاله الزجاجية بدلالة إحدى العلاقتين التاليتين :

$$T_g = V_1 T_{g_1} + V_2 T_{g_2}$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}}$$

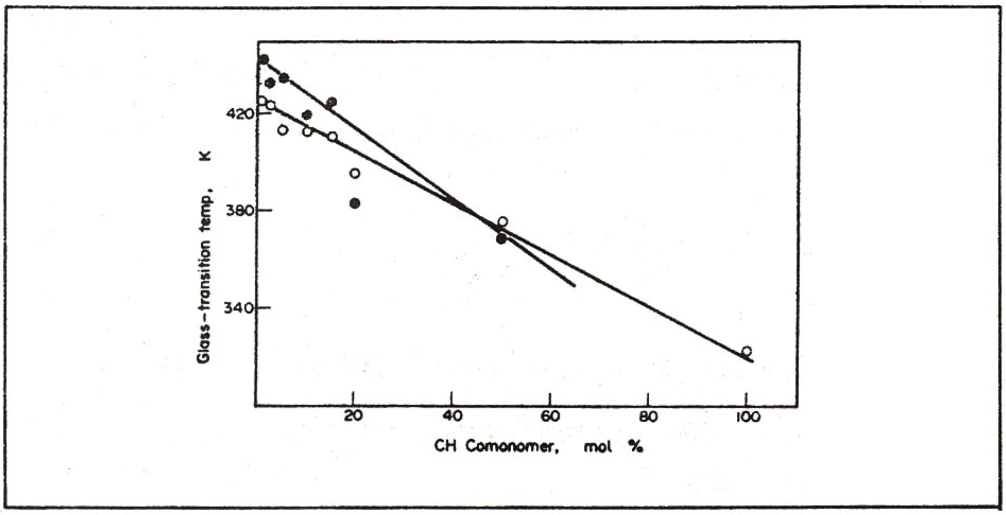
حيث أن :

T_{g1}، T_{g2} : هي درجة الانتقال الزجاجي بالمقياس المطلق لكلا البوليمرين المتجانسين

V_1، V_2 : تمثل الكسر الحجمي لكلا المونومرين في الكوبوليمر.

W_1 و W_2 : تمثل الكسر الوزني لهما .

يبين الشكل (١٩) نموذج لهذه العلاقة لبعض الكوبوليمرات.



شكل (١٩) : تأثير البلمرة المشتركة على درجة الإنتقال الزجاجي بالنسبة للبولي كربونات عند استخدام  بنسبة مولية مختلفة مع البس فينول - أ

د) درجة التفرع Degree of Branching

تقل درجة الإنتقال الزجاجي بزيادة درجة التفرع في البوليمرات. يعود سبب ذلك إلى أن زيادة درجة التفرع تؤدي الى زيادة عدد نهايات السلاسل (chain ends) وبذلك يزداد الحجم الحر الموجود عند هذه النهايات. فلو أخذنا جزيئين من بوليمرين متكونين من نفس عدد الوحدات التركيبية، إحداهما تحتوي على تفرعين والأخرى سلسلة خطية (linear) فيكون للجزيئة الأولى أربع نهايات حرة. أما بالنسبة للثانية فيكون لها فقط نهايتين.

ويمكن التعبير عن العلاقة T_g ودرجة التفرع من المعادلة التالية :

$$T_g = T_g^{\infty} - \frac{K.W}{2M}$$

حيث أن :

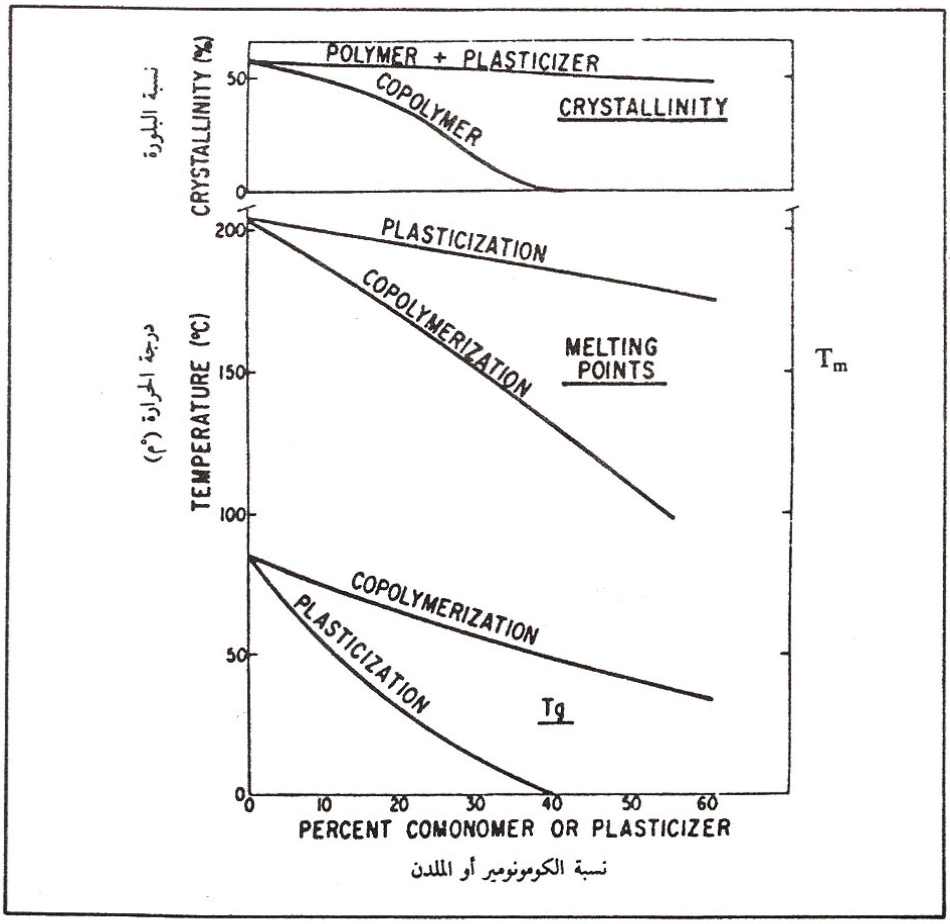
W : تمثل عدد نهايات السلاسل

M : يمثل الوزن الجزيئي الكلي.

هـ) الملدنات (الملينات) : Plasticizers

إن الملدنات سوائل ذات درجات غليان مرتفعة نسبياً تضاف الى البوليمرات بغية خفض درجة انتقالها الزجاجية وزيادة الصفات المطاطية في البوليمر. ولها تأثير تكنولوجي آخر وهو قابليتها على خفض لزوجة منصهر البوليمر. إن الخاصية الأخيرة مهمة جداً عند تصنيع البوليمرات إذ يسهل حقن المنصهر إلى القالب أو يسهل بثقه (extrusion). وبذلك يمكن تصنيع البوليمر عند درجات حرارة منخفضة. ويجب أن تكون المواد الملدنة غير متطايرة وتتراوح درجة انتقالها الزجاجية عادة بين (50 – 150 ºC). أما طبيعة تأثير الملدنات على T_g فيماثل تأثير البلمرة المشتركة، إلا أن الملدنات أكثر تأثيراً على T_g من البلمرة المشتركة. غير أن للبلمرة المشتركة تأثير أكبر على خفض درجة انصهار البوليمر البلورية (T_m) من الملدنات.

ويوضح الشكل (٢٠) تأثير كل من الملدنات والبلمرة المشتركة على كل من T_g و T_m للبوليمرات بشكل عام.



شكل (٢٠) : تأثير كل من البلمرة المشتركة والملدنات على درجة الإنتقال الزجاجي ودرجة الإنصهار البلورية.

تعتمد درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات الملدنة على الكسر الحجمي (volume fraction) لكلا المكونين (Components) أي البوليمر والملدن، يمكن التعبير عن العلاقة بين تركيب البوليمر الملدن وT_g كما يلي :

$$T_g = T_{gA} V_A + T_{gB} V_B$$

أو

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

حيث أن :

T_{gA} : درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمر غير الملدن

T_{gB} : درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمر الملدن

V_A الكسر الحجمي للبوليمر غير الملدن

V_B : الكسر الحجمي للبوليمر الملدن.

W_A : الكسر الوزني للبوليمر غير الملدن

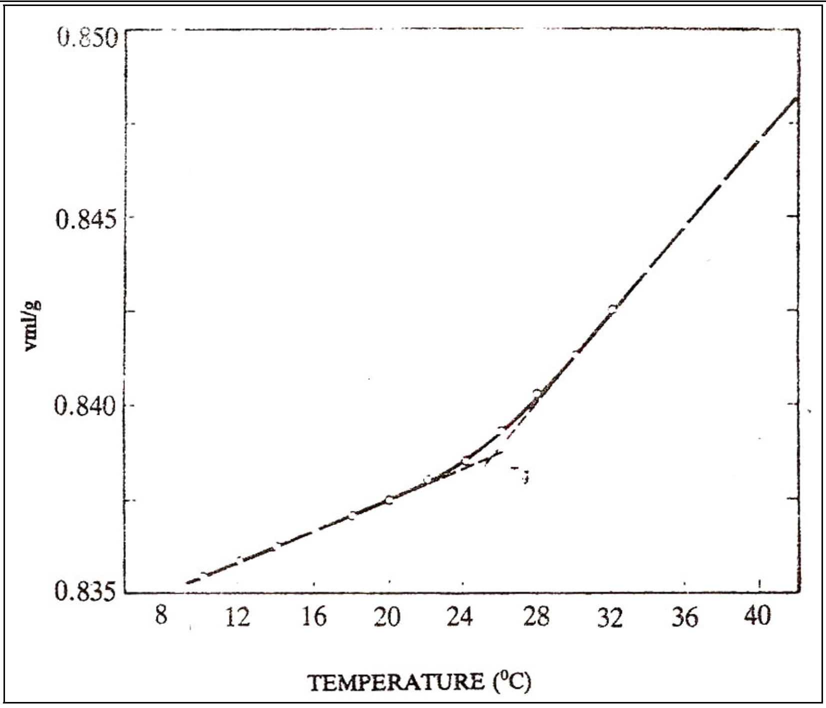
W_B : الكسر الوزني للبوليمر الملدن.

طرق قياس درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمر
Determination of T_g

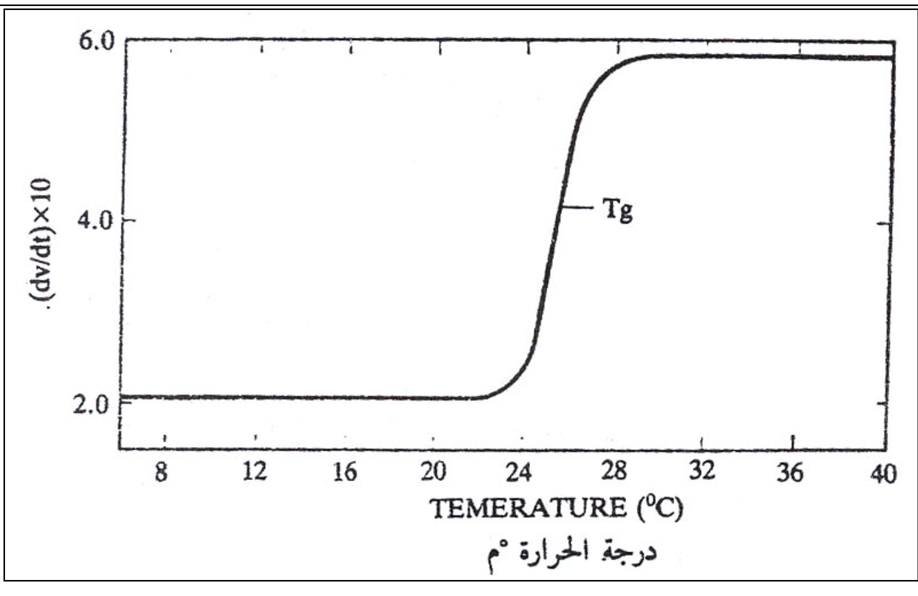
يمكن قياس درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمرات بالعديد من الطرق والأجهزة المتطورة وذلك بالإعتماد على تغير إحدى خواص البوليمر الفيزيائية أو الميكانيكية أو الحرارية. وسنناقش فيما يلي أهم الطرق المتبعة في قياس درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمرات :

أ) الطرق المعتمدة على قياس الحجم النوعي للبوليمر

يستخدم لقياس الحجم النوعي أجهزة خاصة تدعى (dillatometers)، يمكن بواسطتها قياس التغير في الحجم بتغير درجة الحرارة. فعند درجة T_g يحصل تغير ملحوظ في الحجم النوعي للبوليمر. يمثل الشكل (١٧ ج) العلاقة بين التغير في الحجم النوعي ودرجة الحرارة فعند رسم العلاقة بين معامل التمدد الحراري ((co-efficient thermal expansion) المستنتج من العلاقة الأولى (شكل ١٧ ج) وبين درجة الحرارة فيلاحظ أن هنالك تغيراً كبيراً وواضحاً عند درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر (الشكل ١٧ ب).



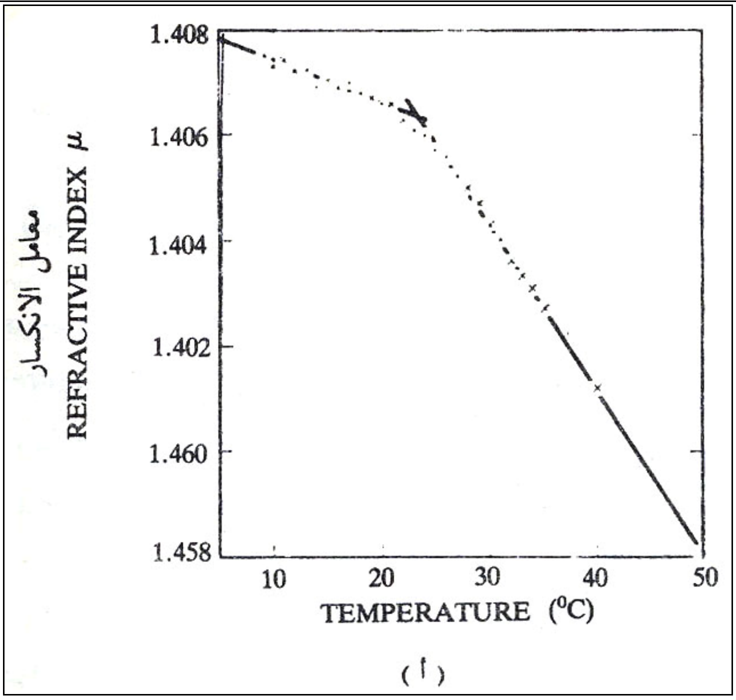
شكل مكرر (١٧ ج)



شكل مكرر (١٧ ب)

ب) الطرق المعتمدة على قياس تغير معامل الإنكسار مع درجة الحرارة

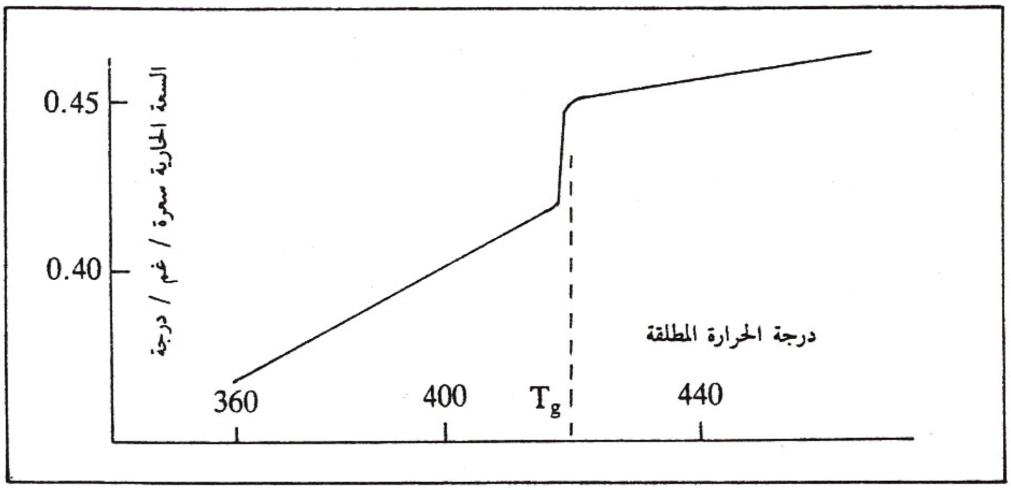
لقد وجد بأن معامل الإنكسار (refractive index) للبوليمر يتغير مع درجة الحرارة ويكون هذا التغير كبيراً بالنسبة للبوليمرات عند درجة الانتقال الزجاجي. ويبين الشكل (١٧ أ) تغير معامل الانكسار مع درجة الحرارة بالنسبة لبولي (خلات الفاينيل) (poly (vinyl acetate).



شكل مكرر (١٧ أ)

ج) الطـــرق المعتمـــدة علـــى قيـــاس التغـــير في الحـــرارة النوعية Specific Heat

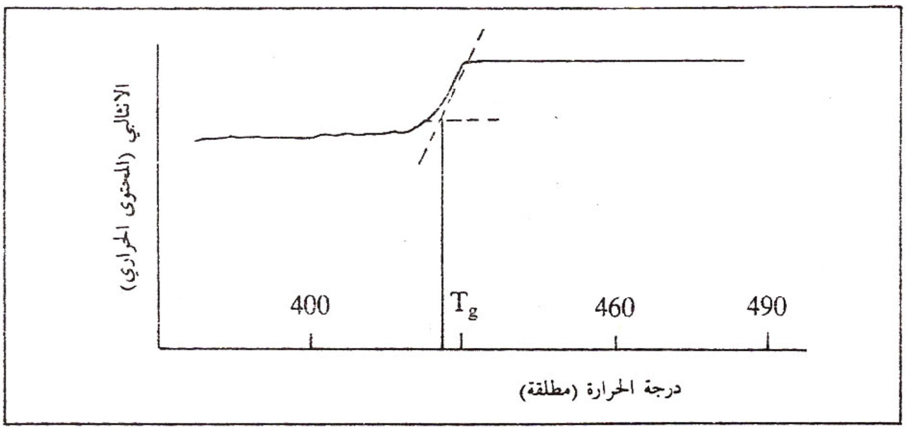
إن الحرارة النوعية للبوليمرات تزداد بزيادة درجة الحرارة إلا أن هذه الزيادة تكون أكبر بكثير عند درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمر. يبين الشكل (٢١) تغير درجة الحرارة النوعية للبولي كربونات مع درجة الحرارة. من الجدير بالذكر أن قياس الحرارة النوعية يعتمد على سرعة التسخين، وهنالك عدد من الأجهزة المتطورة التي يمكن استخدامها لقياس الحرارة النوعية مثلاً : (differential scanning calorimetry).



شكل (٢١) : تغير السعة الحرارية مع درجة الحرارة بالنسبة للبولي كربونات

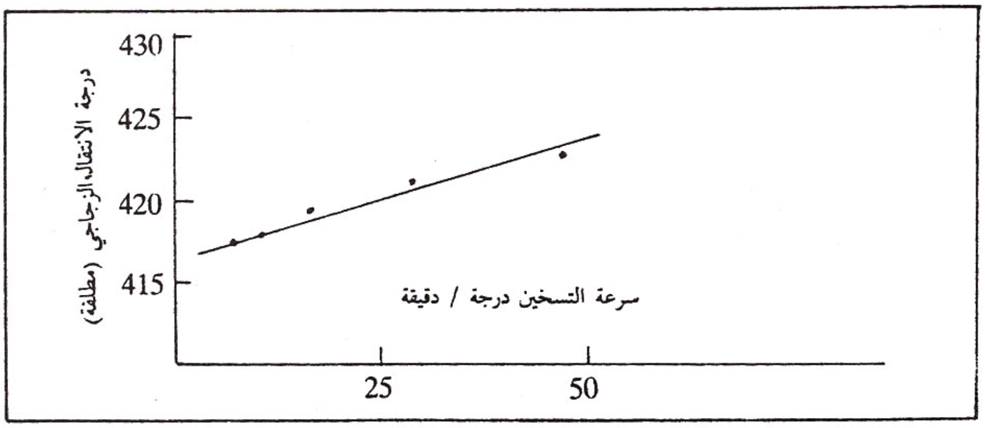
د) الطرق المعتمدة على قياس التغير في الإنثالبي (المحتوى الحراري) Enthalpy

تتغير للبوليمرات بتغير درجة الحرارة، يكون هذا التغير كبيراً عند درجة الإنتقال الزجاجي للبوليمر وعند درجة انصهاره. عليه، يستفاد من هذا التغير في قياس كل من T_g، T_m ودرجة التبلور (crystallinity) ويجري ذلك بواسطة أجهزة مسعرية (calorimetry) حساسة مصممة لهذا الغرض. يبين الشكل (٢٢)



شكل (٢٢) : تغير الإنثالبي مع درجة الحرارة وخاصة عند درجة الإنتقال الزجاجي بالنسبة للبولي كربونات.

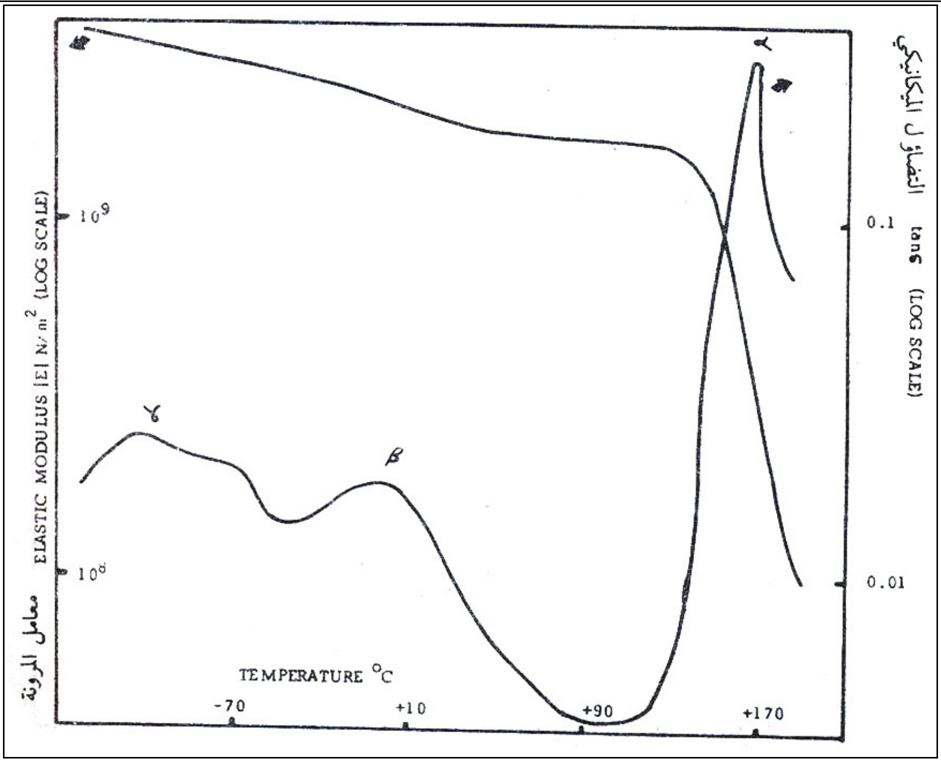
تغير (ΔH) مع درجة الحرارة للبولي كربونات عند استخدام هذه الطريقة في تعيين T_g يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جداً لأن هناك علاقة مباشرة بين سرعة التسخين ودرج الإنتقال الزجاجي المستحصل عليها لاحظ الشكل (٢٣)



شكل (٢٣) : تـأثير سـرعة التسـخين علـى درجـة الإنتقـال الزجـاجي الملحوظـة مقاسة بجهاز DSC للبولي كربونات كمثال.

هـ) الطـرق المعتمـدة علـى قيـاس التغـير في الخصـائص الميكانيكية للبوليمرات

نظـراً للتغيـر الكبيـر الـذي يطـرأ علـى الكثيـر مـن خـواص البـوليمرات الميكانيكيـة عنـد درجـة الإنتقـال الزجـاجي فقـد اتخـذ التغير فـي بعض هذه الخصـائص كوسيلة لتعيين درجـة الإنتقـال الزجاجي للبوليمرات. لعل من أهم هذه الخصـائص هـي خـواص اللزوجـة - المرونيـة (visco elastic) مثـل تغيـر فـي معامـل المرونــة (elastic modulus) وفـــي معامــل التضــاؤل الميكانيكي (loss factor). يبين الشكل (٢٤) تغير كلتـا هـاتين الخاصيتين مع درجـة الحـرارة. يلاحظ التغير الكبير عند درجـة الإنتقال الزجاجي للبوليمر.



شكل (٢٤) : تغير الخواص الديناميكية مع درجة الحرارة بالنسبة للبولي ماربوات مقاسة بواسطة جهاز (Rheovibron)

الفصل الثامن عشر

البوليمرات الصناعية

Industry Polymers

الفصل الثامن عشر

البوليمرات الصناعية

Industry Polymers

وجد إن البولي أسترات من أهم البوليمرات الصناعية ولها خواص ممتازة وتستعمل في صناعة الأقمشة بالدرجة الأولى، كما تستخدم في صناعة المواد البلاستيكية المختلفة، وفي صناعة الأفلام (films) وتحضر منها أنواعاً من الطلاء الواقي، والأصباغ مثل أصباغ الكايد (alkyd paints)

أولاً : البولي أسترات الخيطية الأليفاتية

Linear Aliphatic Polyesters

تحضر البولي أسترات الخيطية عادة من مونمرين أو أكثر يحتوي كل مونومر على مجموعتين دالتين (functional group) مثل : بولي (سكسينات الإيثيلين) الذي يحضر من تفاعل جلايكول الإيثيلين وحامض السكسينك اللذان لكل منهما دالتين :

$$nHO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + nHOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{H^+}$$

$$H(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2CH_2\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C})_n\,OH + (n-1)\,H_2O$$

وإذا كانت السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الأروماتية فيسمى بالولي استر الأليفاتي. وتمتاز البولي أسترات الأليفاتية بمرونتها وليونتها أي أن لها خصائص مطاطية لذلك فهي غير صالحة لصناعة خيوط النسيج ولا تصلح أيضاً للاستخدامات البلاستيكية لليونتها. ولكن لهذه البولي أسترات استعمالات صناعية متعددة :

١) تستعمل كملدنات Plasticizers

والملدن (plasticizer) عبارة عن مواد تضاف إلى العجينة أو الخلطة البلاستيكية لتزيد من مرونتها وليونتها أي لرفع قابلية مطاوعتها للضغط، وكذلك تنخفض درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية (glass transition temperature) (الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من صلب صلد إلى مرن)، وتعد البولي أسترات الأليفاتية مادة ملدنة بفضل درجة غليانها العالية وعدم تطايرها ولما تضيف للبوليمر من مرونة ومتانة وسهولة التصنيع.

٢) تستعمل كمواد لا صقة Adhesives

وطلاءات (coating) واقية للجدران والمعدات المختلفة.

٣) يمكن تحويل البولي أسترات الأليفاتية

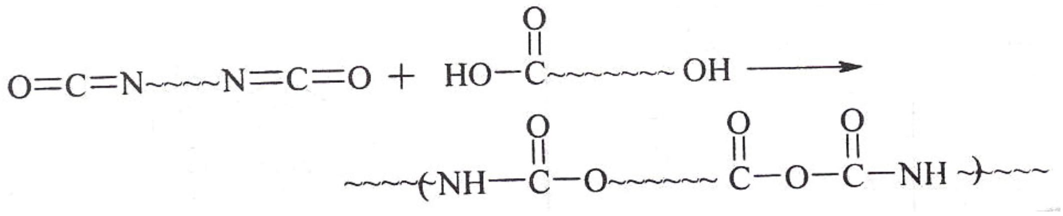
وهذه المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً إلى مركبات تمتاز بمتانتها وقوتها وذلك بمفاعلتها مع بعض المواد الأخرى القادرة على تكوين ارتباطات تشابكية (crosslinks) بين السلاسل البوليمرية كبعض الأحماض اللامائية (anhydrides) مثل (maleic anhydride) أو حامض الفيوماريك (fumaric acid).

ولقد وجد أنه عند تسخين البولي أسترات الأليفاتية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة المحضرة من حامض السباسيك (sebacic acid) وجلايكول الإيثيلين أو جلايكول البروبيلين مع المواد السابقة ينتج بوليمر له صفات مطاطية ويسمى تجارياً بمطاط بارابلكس (paraplex rubber).

٤) تستعمل كمواد أولية تحضر منها بوليمرات أخرى

لأن السلاسل البوليمرية تنتهي بمجاميع هيدروكسيلية وكربوكسيلية (HO/COOH) قابلة للتفاعل لذلك فإن هذه الجزيئات تكون قادرة على البلمرة مع جزيئات ذات مجاميع

فعالة أخرى وتكوين بوليمرات جديدة ذات خصائص مفيدة مثل البولي يوريثان (poly urethane) الذي يمكن تحضيره من تفاعل البولي أسترات الأليفاتية ذات الوزن الجزيئي البسيط مع ثنائي أيزوسيانات (di-isocyanates) أو مع ثلاثي أيزوسيانات (tri-isocyanate) كما يلي :



ثانياً : بولي أسترات الخيطية الآروماتية
Aromatic Linear Polyesters

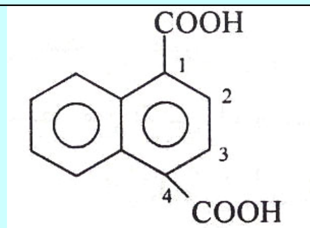
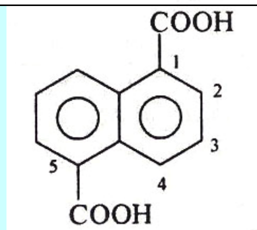
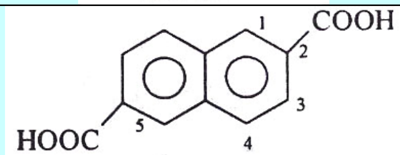
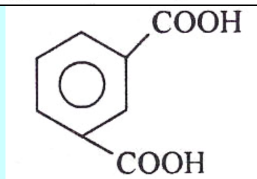
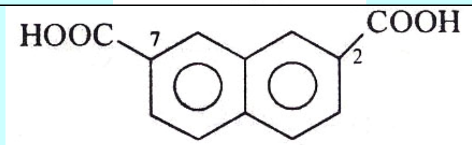
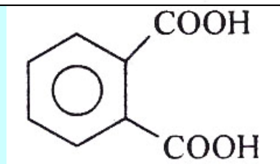
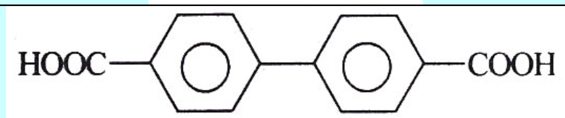
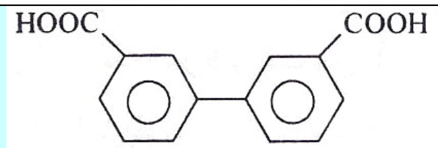
تمتاز البولي أسترات الأروماتية باحتوائها على تراكيب أروماتية كالبارافينيلين :



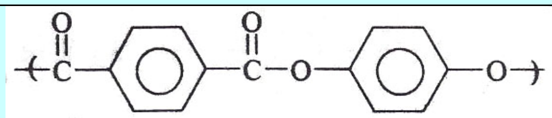
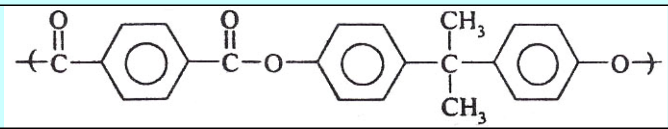
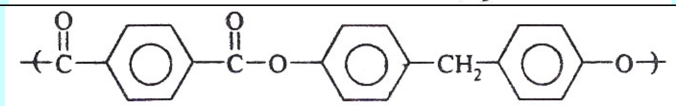
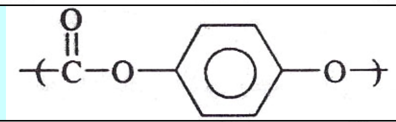
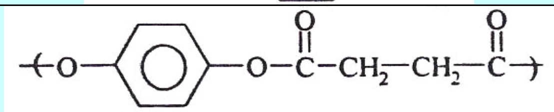
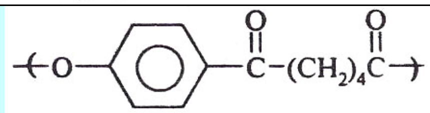
علـى سـبيل المثـال فـي السلاسـل البوليمريـة. ومـن مزايـا هـذه البـوليمرات ارتفـاع درجـة انصـهارها ودرجـة انتقالهـا الزجاجيـة ومن أنها تستطيع تكوين الألياف الصناعية خاصة إذا كانت قادرة علـى التبلـور (crystallizable). أمـا إذا لـم تتبلـور فـلا تصـلح لصناعة الألياف الصناعية، بل يمكن استخدامها في الصناعات البلاستيكية. تحضر البولي أسترات الأروماتية إما من حامض أروماتي أو من دايول (diol) أروماتي.

وفيمـا يلـي جـدول درجـات انصـهار البـولي أسـترات المحضـرة (جدول ١) وجدول آخر لخواص بعض البولي أسترات المشتقة من دايول (جدول ٢).

جـدول (١) : درجـات انصـهار البـولي أسـترات المحضـرة مـن بلمـرة بعـض الأحمـاض الأروماتية ثنائية القاعدة مع جلايكول الإيثيلين

الحامض ثنائي القاعدة	درجة انصهار البوليمر الناتج من الحامض وجلايكول الإيثيلين (T_m) (°C)	صلاحية البوليمر للألياف
	-	لا يصلح
	225 – 230	جيد
	225 – 260	جيد
	110	لا يصلح
	220	جيد
	70	لا يصلح
	330	جيد
	120	لا يصلح

جدول (٢) : خواص بعض البولي أسترات المشتقة من دايول (diol) أروماتي

المواصفات	درجة انصهار البوليمر (T_m) (^oC)	تركيب البولي أستر
لا يمكن تصنيعها بسهولة	500	
مواصفاته الميكانيكية	180	
صعب التصنيع	360	
صعب التصنيع	330	
صعب التصنيع	300	
ذات مواصفات جيدة وسهل التصنيع	224	

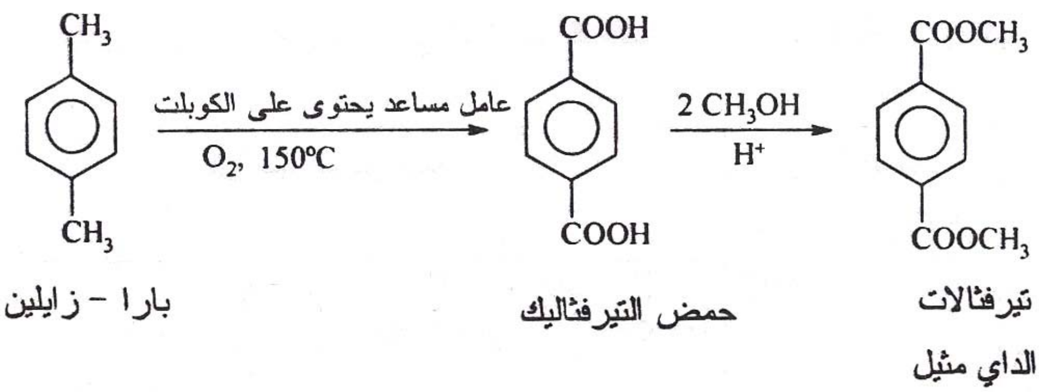
ثالثاً : بولي (تيرفثالات الإيثيلين)
Poly (Ethylene Terphthalate)

يحضر بولي (تيرفثالات الإيثيلين) صناعياً من تيرفثالات داي (ثنائي) ميثيل (dimethyl terphthalate) وجلايكول الإيثيلين وتستخدم تيرفثالات ثنائي ميثيل بدلاً من حامض التيرفثاليك في تحضير هذا البوليمر وذلك يعود إلى

- صعوبة تنقية المركب الأخير (حامض التيرفثاليك) وذلك لعدم ذوبانه في معظم المذيبات المعروفة .
- وإلى النقاوة المطلوبة للبلمرة بواسطة التبلور (Crystallization) .

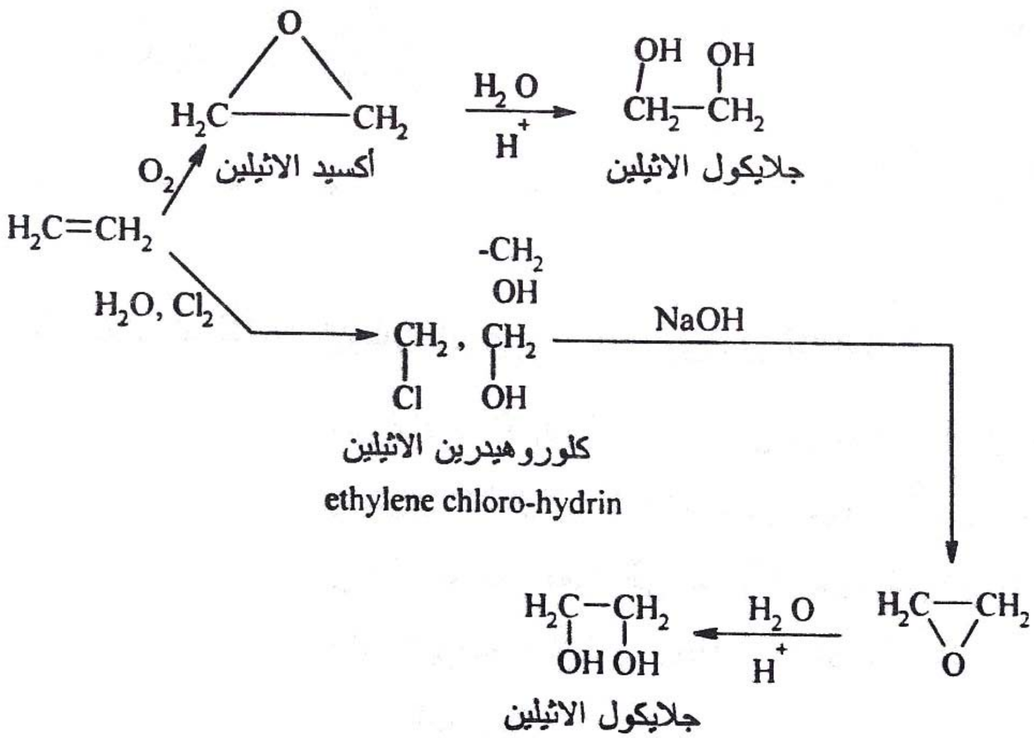
طريقة تحضير تيرفثالات الداي ميثيل

ويمكن تحضير تيرفثالات الداي ميثيل (dimethyle terphthalate) من أكسدة البارازايلين (P-xylene) إلى حامض التيرفثاليك (terphthalic acid) ومن ثم أسترة الحامض إلى تيرفثالات الداي ميثيل كما هو مبين أدناه :

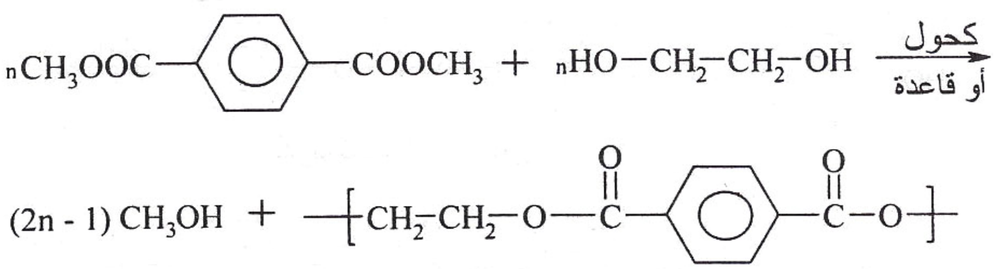


طريقة تحضير جلايكول الإيثيلين

أما جلايكول الإيثيلين فمصدره هو الإيثيلين الذي يحول إلى الجلايكول بإحدى الطرق الآتية :



وتتم عملية البلمرة وفقاً للمعادلات التالية :

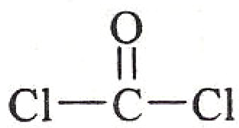


بولي (تيرفثالات الاثيلين)

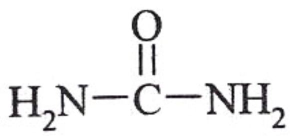
Poly(ethylene terphthalate)

رابعاً : البولي كربونات
Poly Carbonate

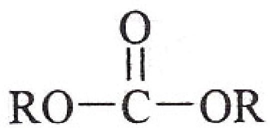
هـي بـولي أسـترات مشـتقة مـن حـامض الكربونيـك والفينـولات الثنـائية (biphenols) ونظراً لأن حـامض الكربونيك مـادة غير مستقرة فيتم التفاعل بمشتقاته الثابتة كالفوسجين :



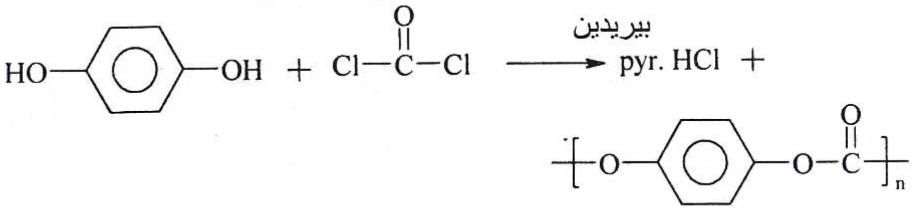
أو اليوريا :



أو داي ألكيل كربونات :

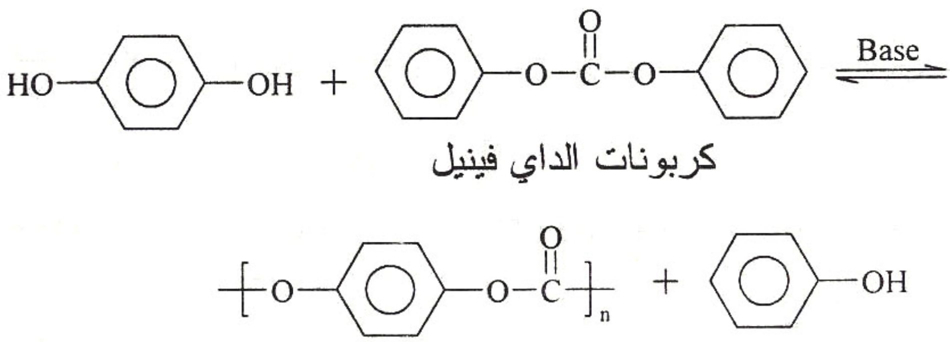


ومن أشهر البولي كربونات الشائعة تلك المشتقات من المركبات الأروماتية المرتبطة بمجموعتين فينوليتين. حيث استخدم تفاعل شـاتون – بومـان علـى الهيـدروكينون أو الريزورسـينول مـع الفوسجين في البيريدين.



بولي (كربونات الـ(1و4 فنيلين)

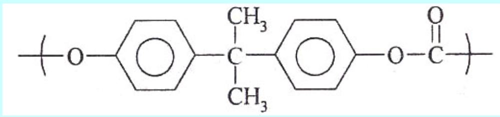
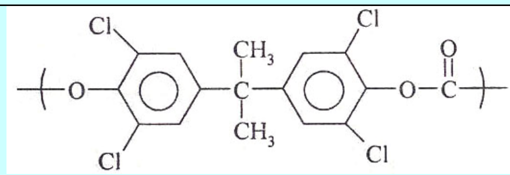
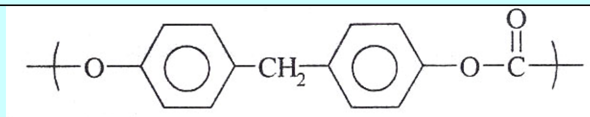
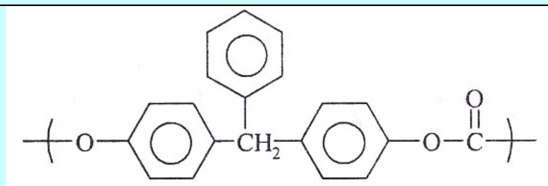
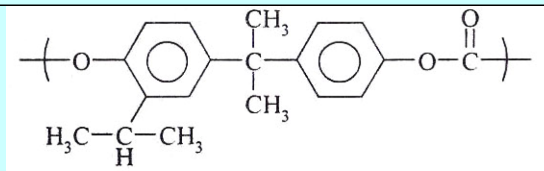
ويحضر البولي أستر نفسه وذلك بعملية تبادل الأستر كما يلي :



بولى (كربونات الـ 1و4–فنيلين)

وهناك العديد من البولي كربونات المحضرة، إلا أن أهمها في الوقت الحاضر هي بولي كربونات البيس فينول (polycarbonate bisphenol A). كما في الجدول (٣).

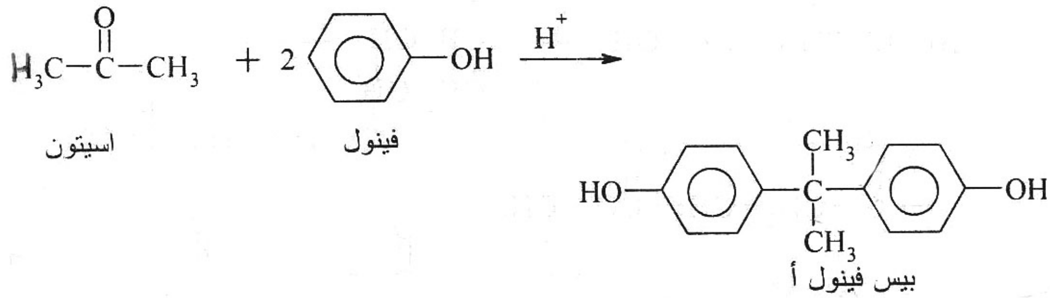
جدول (٣)

التركيب الكيميائي للبوليمر	درجة الإنتقال الزجاجي (T_g)	درجة الإنصهار (T_m) °C
	150	240 – 260
	180	250 – 260
	147	223 – 225
	120	200 – 215
	112	200 - 220

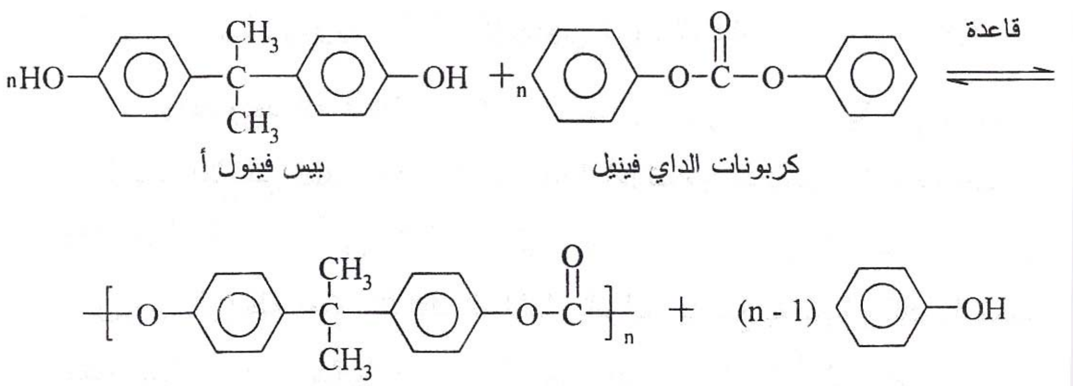
وبيس فينول (أ) هو الإسم التجاري للمركب :

٢، ٢ – بيس (٤- هايدروكسي فينيل) بروبان

والذي يحضر تجارياً كما يلي :



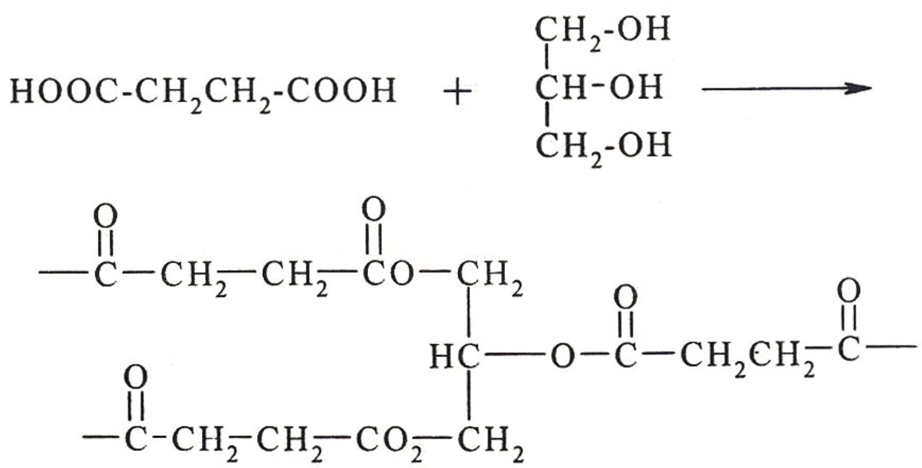
وأهم طريقة شائعة لتحضير البولي كربونـات من البـيس فينـول "A" هي طريقة تبادل الأسترات كما يلي :



خامساَ : البولي أسترات المتفرعة والمتشابكة
Branched and Crosslinked Polyesters

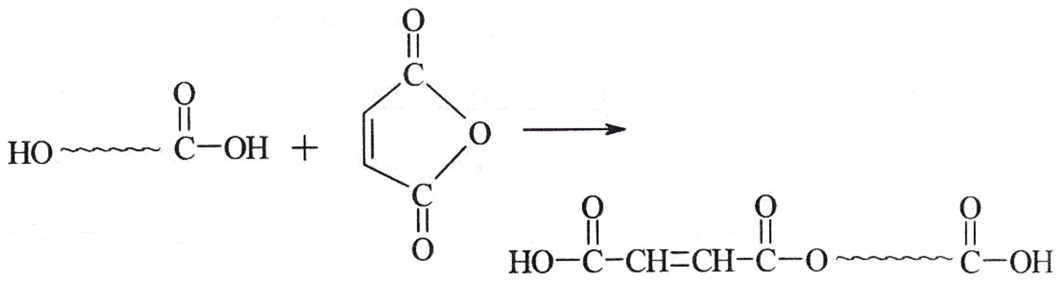
تتكـون البـولي أسـترات المتفرعـة والمتشـابكة عنـد اسـتخدام مونـوميرات تحتـوي علـى أكثـر مـن مجموعتين فعـالتين، فيتكـون في البداية بوليمر متفرع ثم يتحـول تـدريجياً إلـى بـوليمر متشـابك (network polymer) .

ومـن الأمثلـة علـى ذلـك هـذه البـوليمرات الناتجـة مـن تفاعـل حامض السكسنيك مع الجلسرين كما يلي :

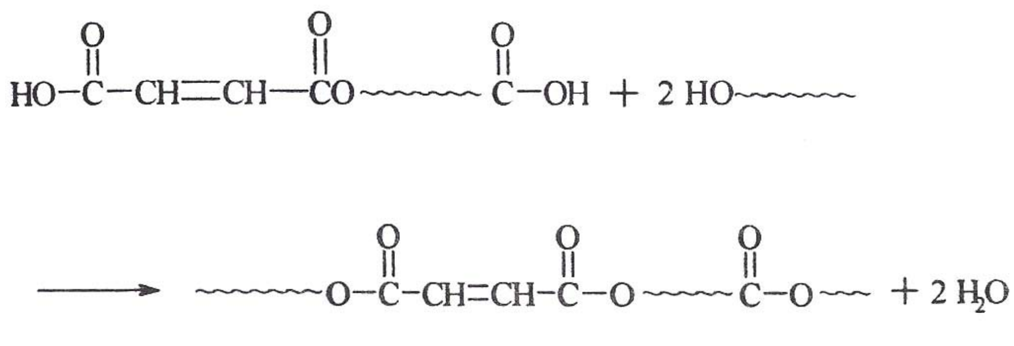


ويمكـن تحويـل البـولي أسـترات الخيطيـة ذات الأوزان الجزيئيـة البسـيطة إلـى بـولي أسـترات متفرعـة أو متشـابكة ذات خصـائص مرغوبة كدرجة انصهارها (T_m) ودرجة انتقالها الزجاجي (T_g) العاليتين.

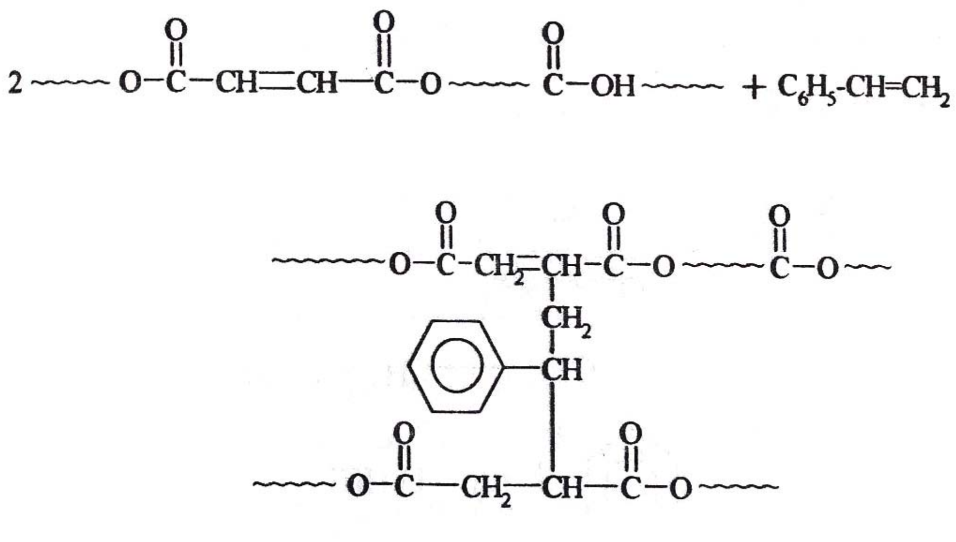
ولقد وجد أنه مثلاً عند تسخين البولي أسترات الخيطية مع حامض المالئيك اللامائي (maleic acid anhydride) تتكون سلاسل بوليمرية جديدة ذات وزن جزيئي عالي وتحتوي على رابطة مزدوجة في السلسلة البوليمرية ومن هذه الرابطة يمكن تشابك السلاسل البوليمرية مع بعضها وذلك باستخدام مادة شابكة مناسبة كالستيرين. وتسخين البولي أستر الخيطي غير المشبع والستيرين تتكون الإرتباطات التشابكية كما يلي :



وتتكثف مجاميع الكربوكسيل مع مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في سلاسل بوليمرية أخرى مكونة جزيئات بوليمرية عالية في الوزن الجزيئي كما يلي :



وتضاف كمية محددة من الستيرين ليحول السلاسل البوليمرية إلى الهيئة الشبكية كما يلي :

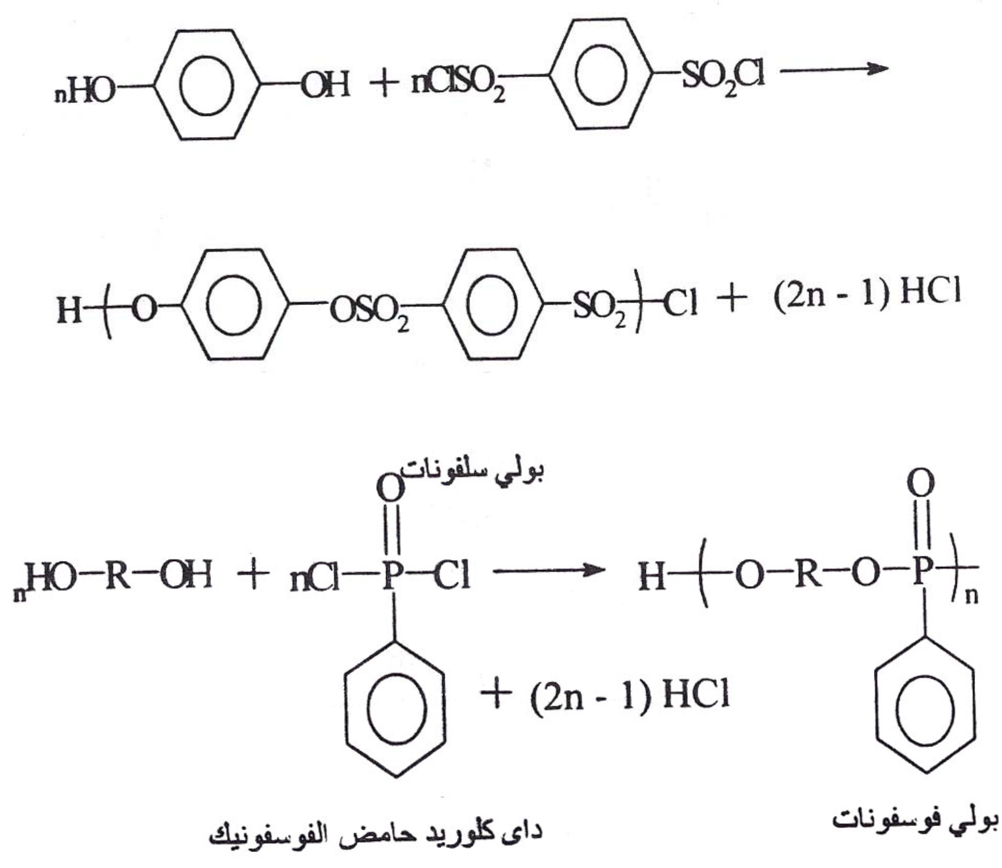


بوليمر متشابك

يمتاز البوليمر المتشابك بصفات ميكانيكية وكيميائية جيدة تجعلها صالحة للاستعمال كمادة بلاستيكية وكمواد طلائية. تسمى البولي أسترات المتشابكة بهذه الصورة براتنجات الألكايد (alkyde resin).

سادساً : البولي أسترات المشتقة من أحماض غير كربوكسيلية
Polyester Derived from non Carboxylic Acids

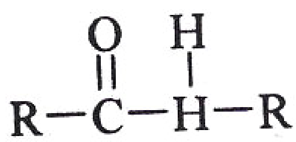
توجد أنواع من البولي أسترات التي تحضر من تفاعل أحماض غير كربوكسيل مع الجلايكولات كالبولي سلفونات (polysulphonate) والبولي فوسفات (polyphosphate) وتحضير هذه الأنواع من البولي أسترات كما يلي :



سابعًا : البولي أميدات
Polyamides

تعرف البولي أميدات تجارياً باسم النايلون (nylon). ولقد أصبح النايلون بديلاً عن الصوف والحرير الطبيعي في صناعة الألياف الصناعية.

إن الصوف والحرير والشعر والوبر هي بوليمرات طبيعية (natural polymers) بروتينية تكونت في الخلايا الحيوانية بعمليات بلمرة حياتية للأحماض الأمينية. تشترك جميع هذه النواتج الطبيعية مع النايلون بكونها تتكون من وحدات كثيرة مرتبطة بعضها بالبعض الآخر ارتباطات أميدية (amide linkages)



كما يلي :



ومن المعروف أن خيوط النايلون تدخل في صناعات متنوعة، كصناعة الأنسجة والحبال وفي صناعة الإطارات المطاطية

وتدخل أيضاً في الكثير من الصناعات وفي صناعة الأفلام (films)، وفي صناعة الأنابيب وغيرها من المواد الأخرى.

ولو نظرنا إلى درجات انصهار هذه البوليمرات نجد أنها تبدأ بـ (308 ºC) للنايلون 64 ثم تنخفض في الذي يليه (النايلون 65) إلى درجة انصهار (223 ºC). **وتنخفض درجات الإنصهار كلما زاد عدد ذرات الكربون بين الإرتباطات الأميدية**.

ومن الجدير بالذكر أن البولي أميدات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن النايلون – 66 **لا تصلح كألياف صناعية لانخفاض درجة انصهارها** كما بالجدول (٤) حيث يلاحظ وجود علاقة بين عدد ذرات الكربون الفاصلة بين مجاميع الأميدات وبين درجات انصهارها. **فالبولي أميدات التي تكون وحداتها المتكررة حاوية على عدد زوجي من ذرات الكربون واقعة بين مجموعتي الأميد تكون عادة ذات درجات انصهار أعلى من البولي أميدات التي لها عدد فردي من ذرات الكربون بين مجموعتي الأميد بشرط أن تكون الأوزان الجزيئية للنوعين من البوليمرات متقاربة.**

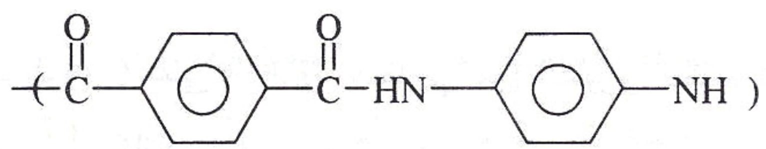
جدول (٤) بعض أنواع البولي أميدات ودرجات انصهارها التقريبية

الإسم التجاري	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	درجة الإنصهار(ºC)
نايلون 3	$-NH-(CH_2)_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	320 – 330
نايلون 4	$-NH-(CH_2)_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	265
نايلون 5	$-NH-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	250 – 270
نايلون 6	$-NH-(CH_2)_5-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	215
نايلون 7	$-NH-(CH_2)_6-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	233
نايلون 8	$-NH-(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	195 – 200
نايلون 9	$-NH-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	200
نايلون 10	$-NH-(CH_2)_9-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	188
نايلون 11	$-NH-(CH_2)_{10}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	185 – 190
نايلون 12	$-NH-(CH_2)_{11}-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	180
نايلون 64	$-NH-(CH_2)_4-NH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	308
نايلون 65	$-NH-(CH_2)_5-NH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	223
نايلون 66	$-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	265
نايلون 104	$-NH-(CH_2)_4-NH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	236
نايلون 105	$-NH-(CH_2)_5-NH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	186
نايلون 106	$-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-(CH_2)_8-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	228

كما نرى من الجدول (٤) أن :

- **درجات انصهار البولي أميدات تنخفض بزيادة عدد ذرات الكربون المحصورة** بين الكربونيل ومجموعة (NH) في الوحدات المتكررة مثلاً درجة انصهار النايلون- 10 هو أقل بكثير من درجة انصهار النايلون – 4 أو نايلون – 5.
- كما يلاحظ أن درجات **انصهار البولي أميدات عالية نسبياً مقارنة بدرجات انصهار البولي أسترات**، فدرجة انصهار البولي (هكسا ميثيلين أديب أميد) والمعروف بنايلون - 66 تبلغ (265 ºC) بينما درجة انصهار بولي (هكسا ميثيلين أديبات) هي (260 ºC) فقط.

تمتاز البولي أميدات الآروماتية عادة بدرجات انصهارها العالية وثباتها الحراري الجيد لأنها متضمنة سلسلة من أميدات التيرفثال، فإذا كان البولي أميد مشتقاً من تركيب الوحدة المتكررة لأحدى هذه الأنواع هي :



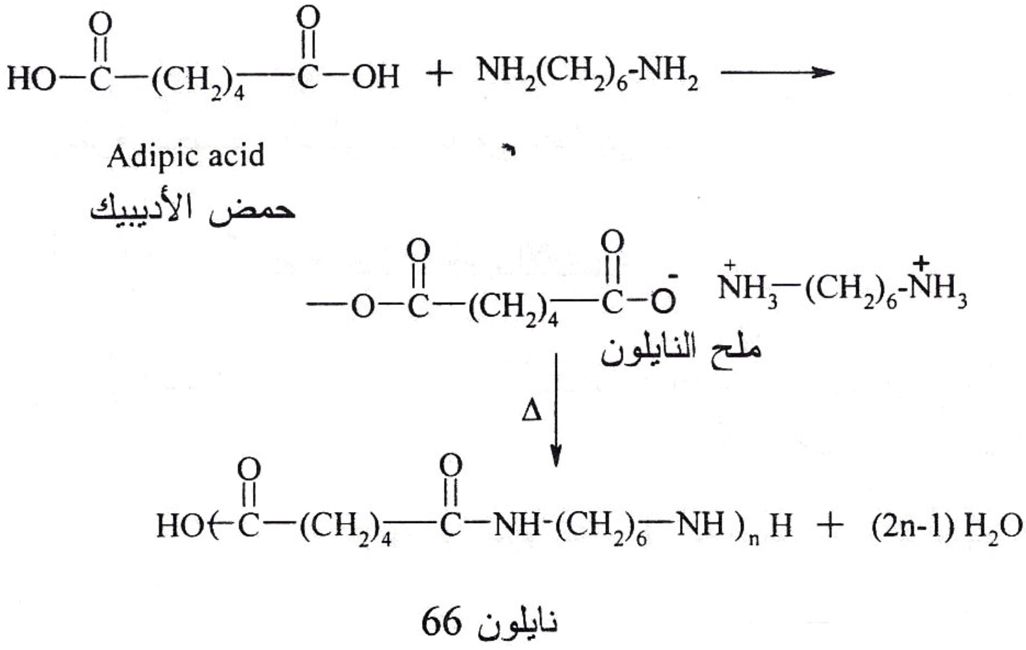
والجدول (٥) كما يلي :

جدول (٥) : درجات انصهار بعض التيرفثا لاميدات المشتقة من ثنائي أمينات مختلفة حاوية على عدد مختلف من ذوات الكربون.

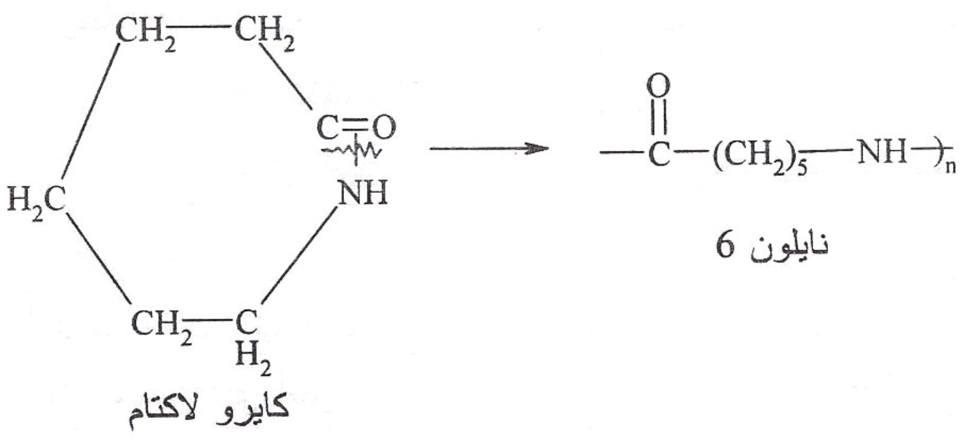
إيثيلين داي أمين	درجة الإنصهار البلورية (°C)
إيثيلين داي أمين	455
تراي ميثيلين داي أمين	399
تترا ميثيلين داي أمين	436
بنتا ميثيلين داي أمين	353
هكسا ميثيلين داي أمين	371
هبتا ميثيلين داي أمين	341

يعد النايلون 66 من أجود أنواع البولي أميدات لإنتاج الألياف الصناعية، ويليه البولي (أوميجا – كابروواميد) .

وفيما يلي معادلة تحضير كل منهما :

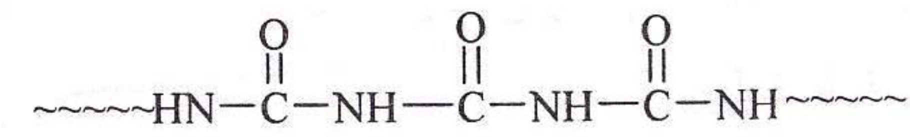


ويحضر النايلون 6 على النطاق التجاري من الكايرو لاكتام الذي يمكن بلمرته أيونياً (أنيونياً أو كاتيونياً) كما يلي :



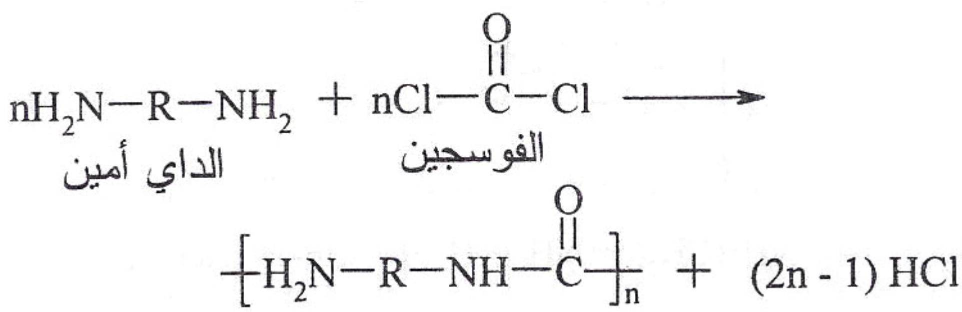
ثامناً : البولي يوريا
Poly Urea

البولي يوريا أحد أنواع البولي أميدات وذلك لوجود ارتباطات أميدية في السلسلة البوليمرية ولهذه البوليمرات التركيب الآتي :



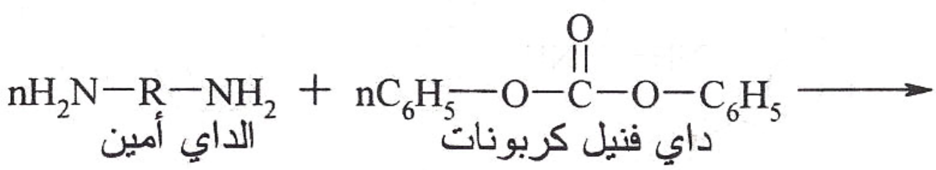
وطرق تحضير البولي يوريا هي كما يلي :

١) معاملة الفوسجين بثنائي الأمين :

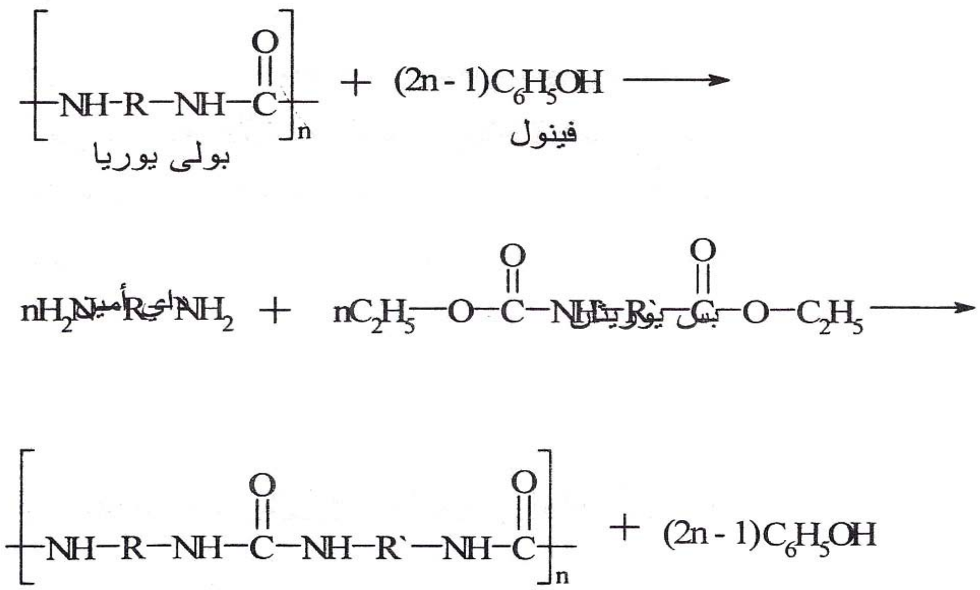


يستخدم البولي يوريا صناعياً لتحضير خيوط الأنسجة كما في النايلون، ويمتاز بمتانته وارتفاع درجة انصهاره نسبة للنايلون.

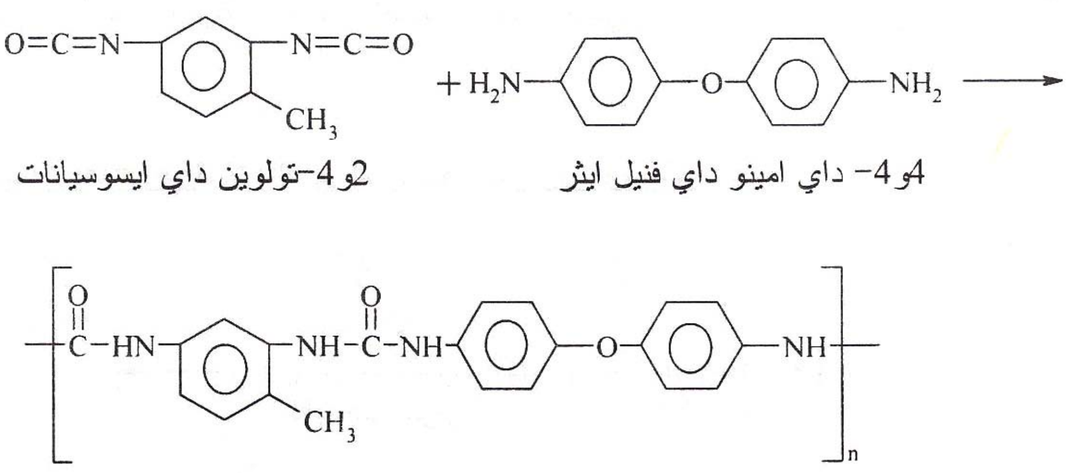
٢) تفاعل مركبات الداي أمين مع داي فينيل كربونات



٣) تفاعل مشتقات البس يوريثان مع الداي أمينات



٤) بتفاعل الأيسوسيانات مع الأمينات الثنائية :



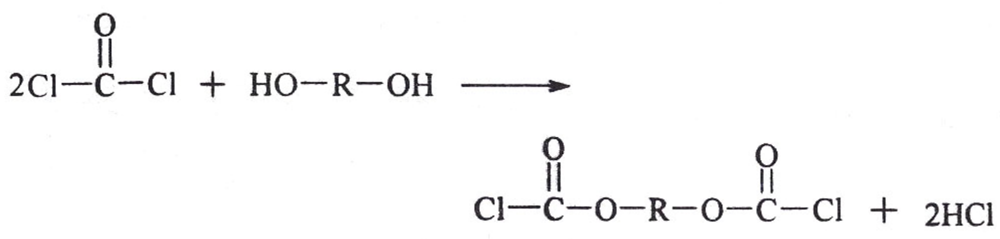
تاسعاً : بولي يوريثان
Poly Ureathane

ويسمى أيضاً ببولي كاربامات نسبة إلى حامض الكاربامיك $(H_2N\text{-}COOH)$. وهناك تشابه بين تركيب البولي يوريا والبولي يوريثان حيث يمكن اعتبارهما مشتقات حامض الكربونيك. للبولي يوريثان استعمالات متعددة منها في صناعة الألياف والخيوط وخاصة المرنة منها والمواد اللاصقة، والأطلية، والمطاط وكذلك في صناعة البلاستيك الإسفنجي بنوعيه المرن والصلب.

طرق تحضير البولي يوريثان (بولي كاربامات)

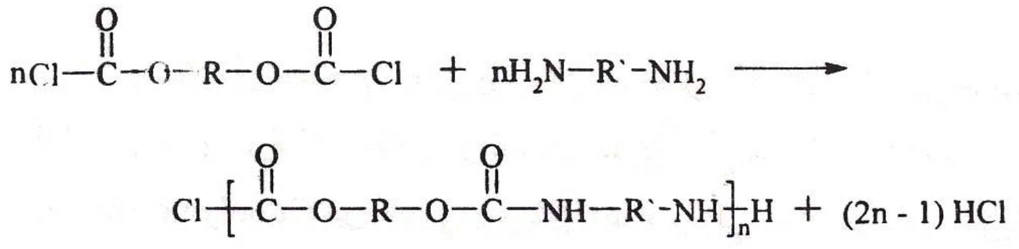
١) تفاعل بس كلوروفورمات مع الداي أمينات

ويتم تحضير البس كلوروفورمات من تفاعل الفوسجين مع الدايولات (diols) أو مع البس فينولات كما يلي :



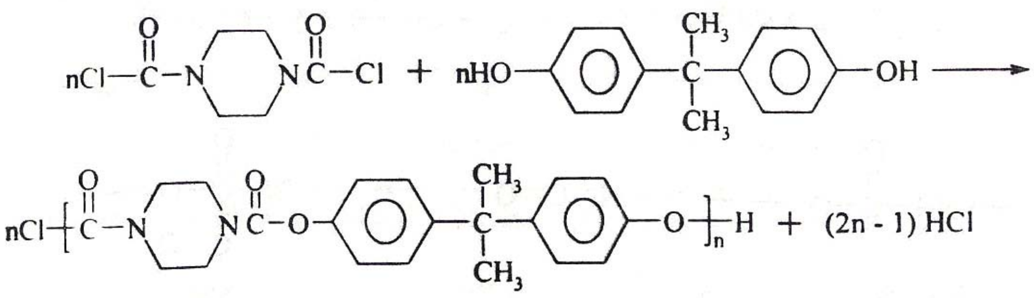
البس كلوروفورمات

ثم يفاعل البس كلوروفورمات مع الداي أمينات :



ويكون تفاعل الفوسجين في الخطوة الأولى أسرع من تفاعل البس كلوروفورمات مع الداي أمين. والبوليمر الناتج من هذا التفاعل له درجة انصهار ودرة تلين (softening) أقل مما للبولي أميدات.

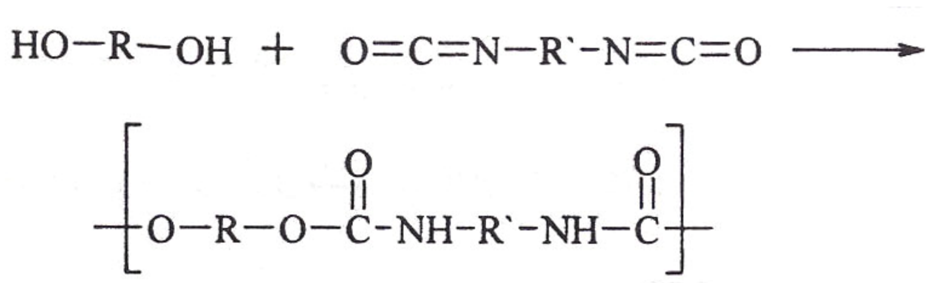
٢) تفاعل كلوريد البس الكرباموييل مع البس فينولات كما يلي :



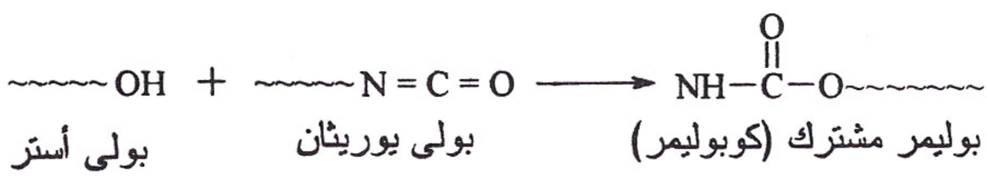
بولى يوريثان

٣) إضافة الكحولات إلى الداي أيسوسيانات :

ويمكن إسراع التفاعل بإضافة كميات قليلة من أمين أو من ملح معدني كعامل مساعد كما يلي :

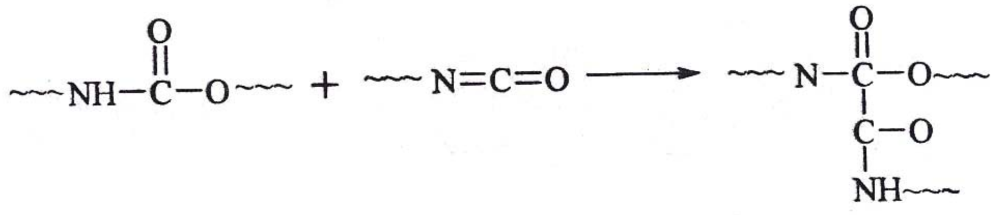


ويمكن أن يستخدم البولي يوريثان المحضر بهذه الطريقة في صناعة ألياف مرنة أو مركبات مطاطية وذلك عن طريق إجراء البلمرة المشتركة (copolymerization) بين البولي يوريثان أعلاه وبولي أستر ذون وزن جزيئي قليل. حيث يحدث التفاعل بين نهايات البولي أستر المنتهية بمجاميع الهيدروكسيل وبين مجموعة الأيزوسيانات الحرة في البولي يوريثان.

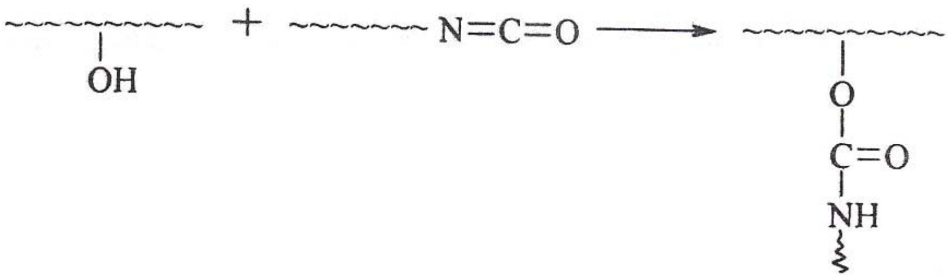


ويمكن تحويل البوليمر المشترك (كوبوليمر) السابق إلى مادة مطاطية بمفاعلتها مع كمية إضافية من البولي يوريثان حيث ينتج

بوليمر مشترك متشابك ذو مجاميع رابطة من نوع جديد تسمى ألوفانات (allophanate) كما يلي :



وقد أمكن تحضير بولي يوريثان متشابك بمفاعلة البولي يوريثان مع أستر محضر من كحول متعدد الهيدروكسيل فيكون بذلك محتوياً على مجاميع هيدروكسيل جانبية حرة يمكنها أن تتفاعل مع مجاميع الأيزوسيانات الحرة كما يلي :



البولي يوريثان المسامي (الإسفنجي)

Polyurethane Foam

تستخدم كميات كبيرة من البولي يوريثان على هيئة كتل مسامية تسمى بالرغوة Foam أو البلاستيك المسامي ويصنع على نوعين هما :

١- البلاستيك المسامي المرن (flexible foam).

٢- البلاستيك المسامي الصلد (rigid foam).

يستخدم النوع الأول في كثير من الأغراض منها في صناعة الأثاث ومقاعد السيارات.

بينما يستخدم النوع الثاني لتغليف الأجهزة أثناء شحنها وفي تغطية السقوف لغرض المحافظة على الحرارة والصيانة.

وهناك طرق متعددة لصناعة البلاستيك المسامي وفقاً لنوع البوليمر، ولكنه بشكل عام هناك طريقتان رئيسيتان .

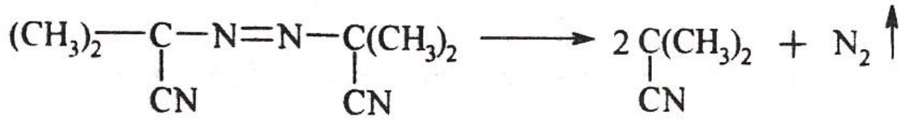
طرق صناعة البلاستيك المسامي

الطريقة الأولى : الطريقة الميكانيكية
Mechanical Foaming

وفـي هـذه الطريقـة يـتم نفـخ منصـهر البـوليمر بطـرق ميكانيكيـة كاستخدام تيار من غاز خامل ينطلق بسرعة مناسبة خلال عجينـة البلاستيك فتتكون تجاويف ومسامات كثيـرة بفعل فقاعـات الغـاز، وهكذا يتكون بوليمر مسامي تتخللـه فقاعـات هوائيـة. وتعتبـر هـذه الطريقة غير نـاجحة مع بعض البـوليمرات الأخـرى مثل البـولي ستيرين المسامي (polystyrene foam).

الطريقة الثانية : الطريقة الكيـميائية

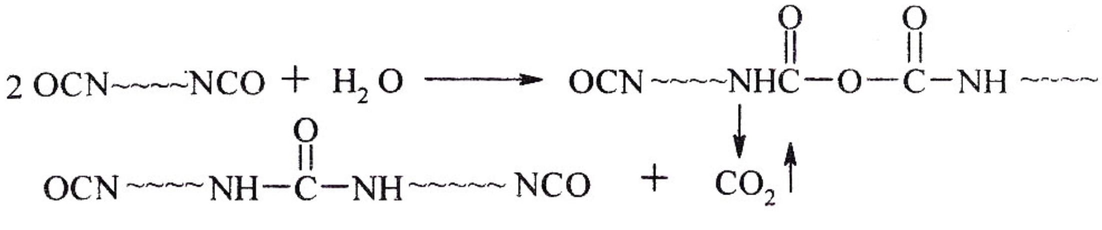
وتكون باستخدام مواد كيميائية غير مستقرة تتفكك بتأثير الحـرارة وينـتج غـازات داخـل العجينـة البلاستيكية فتسلك كعوامـل نـافخـة (foaming agents). ومن المواد المستعملة لهذا الغرض علـى النطــاق الصـــناعي هـــي مـــادة الأزوبـــس أيزوبيـــوتيرو نتريـــل "AIBN" التي تتفكك عند تسخينها فوق درجـة ($45\ ^{o}C$) وينـتج غاز النيتروجين كما يلي :



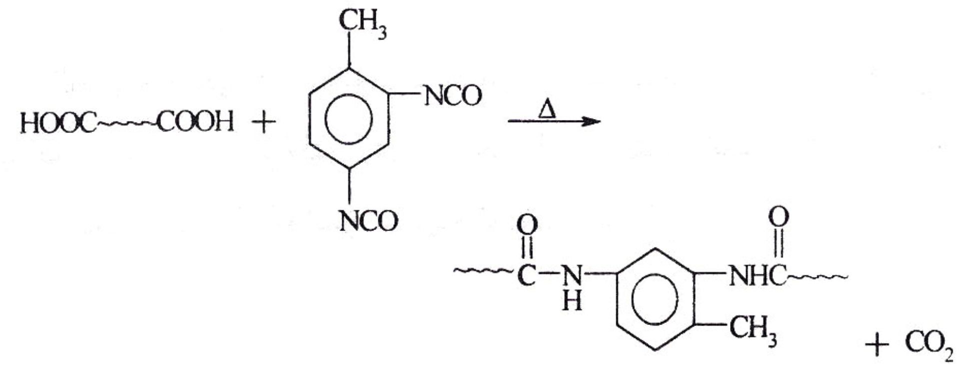
بالإضافة إلى المواد النافخة تضاف إلى منصهر بعض المواد المستحلبة (emulsifire) والمثبتات (stabilizers) لغرض تثبيت البوليمر المسامي. وبالنسبة إلى البولي يوريثان المسامي فيمكن تحضيره من دون إضافة مواد نافخة وذلك لإمكانية تفاعل مجاميع الأيزوسيانات في البولي يوريثان مع مركبات خاصة بحيث تحرر غازات وأبخرة تسلك كعوامل نافخة.

ولقد وجد أنه عند إضافة كميات محددة من الماء إلى البولي يوريثان ذو الوزن الجزيئي البسيط والتي تنتهي سلاسله بمجاميع الأيزوسيانات يؤدي إلى التفاعل وتكوين ارتباطات أميدية (-NH-CO-) كالتي في اليوريا ومصحوبة بفقدان جزيئات من غاز ثاني أكسيد الكربون.

وهذا التفاعل يزيد الوزن الجزيئي للبوليمر من ناحية ويقوم ثاني أكسيد الكربون الناتج بعملية النفخ مكوناً البولي يوريثان المسامي من ناحية أخرى كما يلي :



أمـــا البـــولي أســـترات المنتهيـــة بالكربوكســـيل فيتفاعـــل مـــع الأيزوسيانات لتحضير البلاستيك المسامي المرن حيث تتكون المجاميع الأميدية (amide linkage) كما يلي :



والداي أيزوسيانات المألوفة الاستعمال لهذا الغرض مزيج من :

٢، ٤ ، ٣، ٦- داي أيزوسيانات التولوين
toluenediisocyanate

وكذلك :

٤، ٤- داي فينيل ميثان – داي أيزوسيانات
4,4'- diphenylmethane diisocyanate

وتعجل هذه التفاعلات عادة بواسطة بعض الأملاح الفلزية مثل :

٢- إيثيل هكسوات القصديروز
stannous-2-ethyl hexoate

وبعض الأمينات الثالثية (tertiary amines) مثل المركب :

.Diazabicyclo-2-2-2-Octane

راتنجات الفينول فورمالدهيد
Phenol-Formaldehyde Resins

تعتبر هذه البوليمرات من أقدم أنواع البوليمرات الصناعية المصنعة، ويعرف تجارياً تحت اسم "فينوبلاست phenolplast" .

طرق تحضير بولي فينول فورمالدهيد

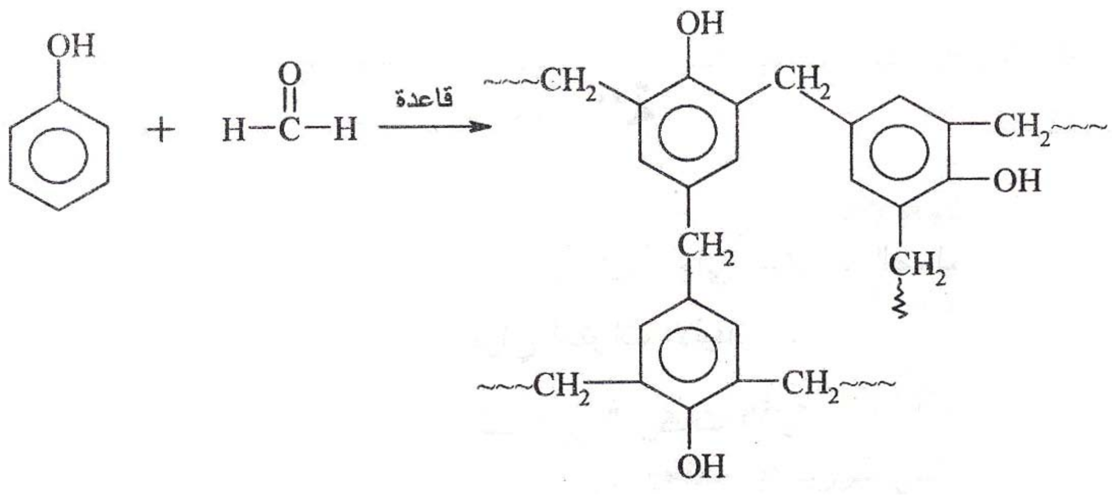
ويحضر البولي فينول فورمالدهيد بطريقتين :

الطريقة الأولى :

ويستخدم فيها عامل مساعد قاعدي ويتكون في البداية بوليمر يسمى تجارياً بـ "ريسول resole" وعند معاملته بالحرارة يتحول إلى بوليمر صلب.

الطريقة الثانية :

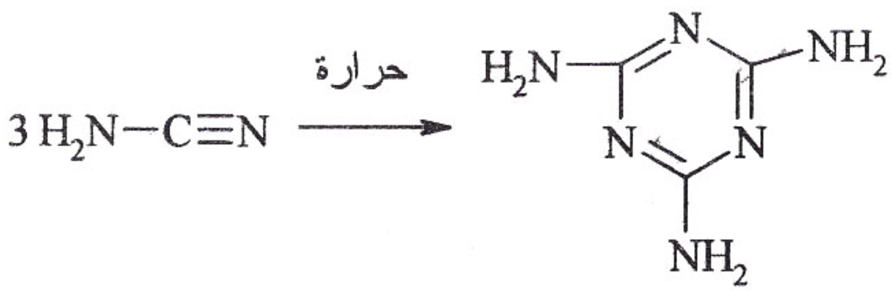
يستخدم فيها عامل مساعد حامضي ويتكون في البداية بوليمر يسمى بالنوفولاك "novolac" لذي يتطلب إضافة كميات جديدة من الفورمالدهيد ليأخذ البوليمر تركيبه النهائي كما يلي :


OH
H—C—H
O
قاعدة
OH
CH2
CH2
CH2
OH
CH2
CH2
CH2
CH2
OH

راتنجات الميلامين فورمالدهيد

Melamine-Formaldehyde Resin

الميلامين جزيئة حلقية غير متجانسة ويمكن أن تحضر من بلمرة ثلاث جزيئات من السياناميد (cyanamide) كما يلي :



ويحضر السياناميد من الجير الحي والكربون كما يأتي :

$$CaO + 3C \xrightarrow{2000\ ^{o}C} CaC_2 + CO$$

الفصل التاسع عشر

الإستخدامات العملية للبوليمرات

الفصل التاسع عشر

الإستخدامات العملية للبوليمرات

تستخدم البوليمرات في خمسة مجالات صناعية منها ثلاثة رئيسية تكون فيها البوليمرات هي المكون الرئيسي وهي مجالات انتاج :

١) المواد المطاطية وتسمى مواد اللاتكس (latex) في بعض التطبيقات.

٢) الألياف الصناعية (synthetic fibers).

٣) البلاستيك (plastics) وتسمى في بعض الأحيان راتنجات (resins).

ومجالان غير رئيسيين تدخل فيها البوليمرات مع مكونات أخرى هي مجالي إنتاج :

١) البويات (paints)

٢) مواد اللصق (adhesives)

ويعتمد تحديد نوع الإستخدام المطلوب للبوليمر على الصفات الطبيعية والكيميائية التي يتميز بها البوليمر. وفيما يلي نسرد نبذة عن الصفات التركيبية لكل نوع.

أولاً : المواد المطاطية :

وتسمى المادة مطاطية إذا شدت (بدون قوى كبيرة) أمكن زيادة طولها حوالي (% 700) من طولها الأصلي **وتعود إلى طولها الأصلي بعد إزالة مؤثر الشد**. **وللوصول الى هذه الخاصية فإن البوليمرات التي تكون المواد المطاطية تتميز بالصفات التركيبية الآتية :**

- تتكون من سلاسل بوليمرات طويلة جداً لها وزن جزيئي عال جداً.
- وجوب ربط هذه السلاسل بعضها ببعض بوصلات (روابط بينية لتعطي شكل شبكة في الثلاثة أبعاد.
- يكون لهذه البوليمرات درجة تبلور منخفضة جداً وهي في الحالة غير المشدودة بمعنى ألا تكون هناك قوى جذب (قطبية أو طبيعية) قوية بين مقاطع سلاسل جزيئات البوليمر.
- تكون درجة الزجاج (T_g) لهذه البوليمرات تنخفض كثيراً جداً عن درجة الحرارة التي يتم فيها تشغيل البوليمرات في التطبيقات المختلفة بمعنى أن البوليمر المكون للمطاط يجب أن يكون عند درجة حرارة الغرفة في حالة حرارية تبعد كثيراً عن حالة درجة الزجاج.

مما سبق يتضح أن خاصية المطاطية **تتطلب في المقام الأول درجة عالية من حرية الحركة لمقاطع سلاسل البوليمرات عند وقوعها تحت تأثير الشد وكذلك عند إعادتها بعد إزالة قوة الشد**. وهذا لا يأتي إلا إذا كان البوليمر في حالة تركيبية تمثل الحالة عند درجة حرارة أعلى بكثير من درجة الزجاج كما أن وجود الوصلات الجانبية بين سلاسل البوليمرات يساعد على إرجاع مقاطع السلاسل البوليمر الى شكلها الطبيعي بعد إزالة قوة الشد.

المطاط في الحالة المشدودة

عملية شد المادة المطاطية تتسبب في سحب واستطالة سلاسل البوليمر مما يجعلها تقترب من بعضها البعض بصورة متوازية وهذا يتسبب بدوره في إنتاج تنظيم متبلور لها **(وهو تنظيم مؤقت وليس دائماً)** ويكون لها في هذه الحالة المشدودة قوة شد (tensile strength) تساوي في القيمة قوة الشد المواد البلاستيكية الجامدة. ويضاف الى المطاط (الطبيعي أو الصناعي) مواد يطلق عليها تقوية (reinforcing agents) مثل أسود الكربون وذلك لزيادة درجة التبلور في الحالة المشدودة.

تركيب وخصائص البوليمرات المواد المطاطية

طبقاً لما سبق أن ذكرنا أن المادة المطاطية لكي تكون لها صفات المطاط **فإنه يجب أن تكون البوليمرات المكونة لها في صورة غير متبلورة وهي في الحالة غير المشدودة وهذا يتطلب ألا تكون لمقاطع السلاسل قوى جذب لبعضها البعض**. وهذا يحتم أن يكون التركيب الكيميائي غير محتو لمواد قطبية أو أماكن نشطة للجذب الطبيعي (مثل رابطة الهيدروجين وخلافه) ولذلك فإن المواد المطاطية تتكون في معظمها من بوليمرات لمونوميرات الهيدروكربونات مثل البيوتادين والأيزوبرين أو مركبات الفلوروكربون أو من بوليمرات السيليكون أو من أي مركبات أخرى **تحتوي على عدد قليل من المجموعات القطبية من أجل عدم حدوث أي نوع من التنظيم المتبلور حتى لا يعوق هذا عملية الشد وبالتالي خاصية المطاطية.**

ثانياً : الألياف الصناعية

الخـواص الإسـتخدامية للبـوليمرات التـي تصـلح لأن تكـون أليافـاً صـناعية تختلـف عـن الخـواص اللازمـة لإنتـاج مـواد مطاطيـة.

فـالبوليمرات اللازمـة لعمـل الأليـاف الصـناعية يجـب أن تتـوافر فيها الصفات التركيبية التالية :

١) درجة انصهار عالية أعلى من (200 ºC) وصفات ميكانيكيـة عالية من قوة الشد وخلافه، وهذا لا يـأتي إلا إذا كانـت جزيئـات البوليمر في الحالة العادية لها درجـة تبلـور عاليـة وهذا لا يتـوافر بـدوره إلا إذا كانـت جزيئـات البـوليمرات المكونـة للأليـاف الصناعية لها تركيب كيميائي مناسب والذي يتوافر به مجموعات قطبية أو نقاط جذب أخرى قويـة مثـل رابطـة الهيدروجين لتـربط السلاسل بعضها ببعض.

٢) لإنتـاج الأليـاف الصـناعية فـإن البـوليمر يجـب أن يكـون لـه صفات مناسبة لعملية غزله كألياف وهذا يتطلـب أن تكون درجـة انصهار البوليمر عالية ولكنها تكون أقل بكثيـر من الدرجـة التـي يحدث عندها تلف لتركيب البوليمر وحتى يمكن غزل الألياف من مصـهور البوليمر بدون إتلافه. ومن ناحيـة أخـرى يجـب أن يكـون للبوليمر مذيباً مناسباً يمكن من غزل الألياف من محلول البـوليمر في هذا المذيب.

٣) يتحمل البوليمر عملية الشد أو السحب بعد عملية غزله حتى يساعد هذا السحب في عملية تنظيم الجزيئات في شكل متوازي (oriented) لزيادة فرصة التبلور الداخلي للجزيئات وعملية السحب هذه تتم غالباً عند درجة حرارة الغرفة وتتطلب أن يكون البوليمر عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الزجاج له. **وبوليمرات معظم الألياف تكون درجة الزجاج لها أعلى من درجة حرارة الغرفة** لذلك تتم عملية سحبها عند درجة حرارة مرتفعة وهي العملية التي تعرف بالسحب على الساخن (hot drawing).

٤) البوليمرات التي تصلح أن تنتج الألياف الصناعية يجب أن تكون جزيئاتها خطية (بدون تفرعات جانبية طويلة) لها وزن جزيئي عال وتحتوي على مجموعات قطبية على طول سلسلتها أو نقاط جذب قوية لتساعد في تكوين قوى ترابط بينية قوية بين الجزيئات وتعطي بذلك درجة تبلور عالية. وفي بعض الأحيان تكون روابط بينية (covalent) عرضية بين الجزيئات وهذه تزيد كثيراً من درجة تبلور البوليمرات وتعطي صفات خاصة للألياف المنتجة **ومنها صفة عدم الحاجة إلى الكي**. فمثلاً في حالة استخدام بوليمر الكحول البولي فينيل كألياف صناعية أو البولي يورثان أو ألياف البروتين يمكن ربطها بتفاعلها مع

الفورمالدهيد لتعطي رابطة بينية (covalent) تربط سلاسل البوليمرات مع بعضها البعض حتى تعطيها صفات عدم التأثر بالماء وخاصية المطاطية في حالة البولي يوريثان.

ثالثاً : البلاستيك

البوليمرات التي تصلح إنتاج مواد البلاستيك تتميز بأن لها صفات متوسطة بين البوليمرات التي تصلح لإنتاج المطاط والبوليمرات التي تصلح لإنتاج الألياف الصناعية. ومن هذه الصفات صفة الجذب بين الجزيئات، **ففي بوليمرات البلاستيك تكون درجة الجذب بين جزيئات البوليمر أقل من درجة الجذب في حالة بوليمرات الألياف الصناعية**. ويمكن في كثير من الأحيان أن يخدم البوليمر المنتج أساساً للاستخدام كليفة صناعة في أغراض البلاستيك وذلك مثل استخدام بوليمر النايلون (٦٦) الذي يستخدم كألياف صناعية أو يمكن صبه في شكل أدوات بلاستيك.

وعموماً فإن البلاستيك يمكن أن يكون مادة قوية لها درجة تبلور مرتفعة يصعب كسرها وقد يكون البلاستيك مادة سهلة الكسر (مادة هشة) في هذه الحالة تكون جزيئات البوليمر المكونة للبلاستيك غير قابلة للتبلور.

ولكن الصفة العامة التي تميز بوليمرات البلاستيك **هو وجوب أن تكون درجة الزجاج لمعظمها أعلى من درجة حرارة الغرفة** وذلك بعكس البوليمرات المكونة للمواد المطاطية .

جدول (٢) : ملخص لصفات البوليمر المستخدمة في المطاط والألياف الصناعية والبلاستيك

الخاصة	المطاط	الألياف الصناعية	البلاستيك
الوزن الجزيئي	أعلى وزن جزيئي	أقل من حالة المطاط	وزن جزيئي أعلى من الألياف وأقل من المطاط
درجة التبلور	غير متبلور قبل الشد	درجة عالية من التبلور في الحالة العادية تزيد بعد السحب	غير متبلور (بلاستيك هش) أو متبلور (بلاستيك جامد)
امتداد الجزيئات	امتداد خطي مع وجود وصلات بينية عرضية لتكون شبكة في الثلاثة أبعاد.	امتداد خطي مع وجود وصلات قوى جذب قطبية قوية أو غيرها بين الجزيئات	امتداد خطي أو خطي مع تفرعات جانبية أو شبكي في الثلاثة أبعاد.
درجة الزجاج	أقل كثيراً من درجة حرارة الغرفة	على من درجة حرارة الغرفة	أعلى من درجة حرارة الغرفة في نعظمها
طريقة البلمرة ونمو البلمرة	بلمرة إضافة بالنمو السلسلي	بلمرات تكثيف بالنمو التدريجي	بلمرات إضافة وبلمرات تكثيف
درجة الإنصهار	منخفضة جداً	عالية جداً أعلى من (200 °C)	من (120 °C) – (300 °C).

نبذة تاريخية واقتصادية عن التطبيقات الصناعية للبوليمرات

أولاً : المطاط

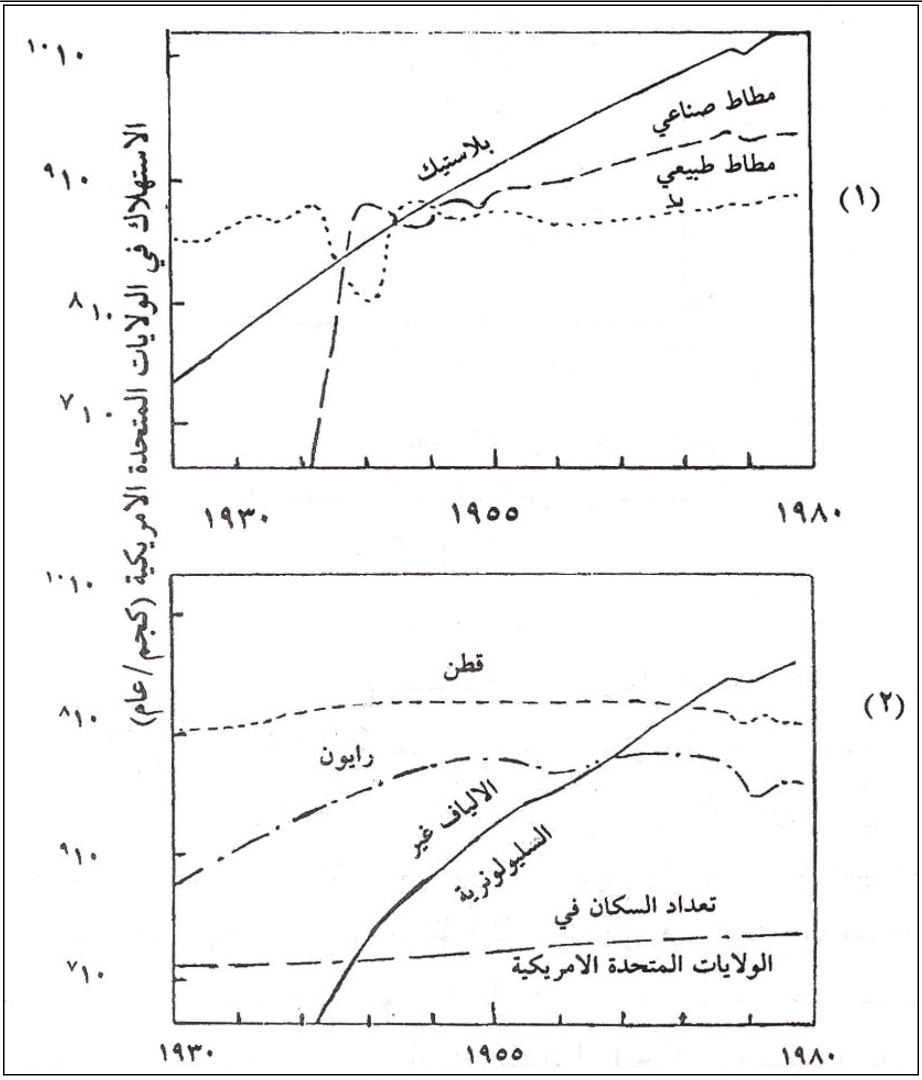
يعود تاريخ استخدام المطاط في الأزمنة القديمة في أمريكا حتى قبل اكتشافها حيث كان الهنود الحمر يستخرجون المطاط من الشجر الخاص به ويحولونه الى كرات مطاطية يستخدمونها في ألعابهم الرياضية. وفي عام ١٨٣٩م اكتشف العالم ماكنتوش والعالم هانكوك من انجلترا والعالم جوديير من أمريكا عملية فلكنة المطاط التي جعلت منه مادة قابلة للصب (moldable) واستخدم في صناعة إطارات السيارات القديمة المصمتة واستخدم كذلك في تغطية الأقمشة والملابس المقاومة للماء والمطر(waterproof) وبعد ذلك تطورت صناعة المطاط بتطوير صناعة السيارات حيث استخدم المطاط في صناعة الخراطيم والجوانات وغيرها من أجزاء السيارات بالإضافة إلى صناعة الإطارات. ثم جاء بعد ذلك العالم دنلوب عام ١٨٨٨م الذي ابتكر إطار السيارة الهوائي **واكتشاف إضافة مادة أسود الكربون كمادة مقوية للمطاط مع المواد العضوية المسرعة لعملية الفلكنة**، ونتيجة لذلك تطورت صناعة إطارات السيارات بشكل كبير.

وحتى الحرب العالمية الثانية كان شجر المطاط الطبيعي يزرع في ماليزيا وأندونيسيا وأكثر ما كان يزرع في أمريكا الجنوبية، وفي الفترة ما بين الحرب العالمية الأولى والثانية بدأ انتشار إنتاج المطاط الصناعي لا سيما في ألمانيا وفي الولايات المتحدة الأمريكية. وقد أنتج خلال هذه الفترة مطاط الثيكول (thikol) ومطاط النيوبرين (neoprene).

وخلال الحرب العالمية الثانية قامت كل من ألمانيا وروسيا وأمريكا بجهود كبيرة لإنتاج مطاط صناعي حتى يمكن الإستغناء عن المطاط الطبيعي المستورد. وكان من نتائج هذه الجهود اكتشاف مطاط SBR (styrene butadiene rubber) وهو البوليمر المختلط من الستيرين والبيوتادين وكان الإسم الأول الذي أعطي لهذا المطاط هو (gr-s) نسبة الى أنه المطاط الحكومي (government) وارتفع إنتاج هذا المطاط من صفر في عام ١٩٤١م إلى (10,700 kg) عام ١٩٤٥م.

وكما هو موضح في شكل (١) يتضح استهلاك البوليمرات في الولايات المتحدة الأمريكية في الثلاثة مجالات الرئيسية (من عام ١٩٦٨ م الى عام ١٩٧٨م). ويظهر أن الحاجة إلى المطاط لم ترتفع بالدرجة التي ارتفعت بها الحاجة الى الألياف الصناعية والبلاستيك. وفي الثمانينات فإن السوق أصبح محتاجاً إلى المواد

الصناعية الحديثة (الثيرموبلاستيك) أكثر من حاجته إلى المطاط الصناعي التقليدي.



شكل (١) : استهلاك البوليمرات المختلفة في الولايات المتحدة الأمريكية بالنسبة للزيادة من عدد السكان :

١) استهلاك البلاستيك والمطاط ٢) استهلاك الألياف الطبيعية والصناعية.

ثانياً : البلاستيك

- يمكن اعتبار أن صناعة البلاستيك بدأت باكتشاف العالم هايت (Hyatt) عام ١٨٦٨م أن مادة نترات السيليلوز عند خلطها بمادة الكافور (camphor) يمكن استخدامها في الشكل بالصب إلى مادة قاسية شبيهة بالعاج صنعت منها كرات البلياردو وياقات القميص وهياكل النظارات وأيدي السكاكين.
- والتاريخ الآخر المهم في صناعة البلاستيك هو عام ١٩٠٧م عندما ابتكر العالم الأمريكي باكلاند البوليمر الصناعي الفينول فورمالدهيد. وخلال الخمسين سنة التي تلتها استمر التقدم في صناعة البوليمرات في مجال البلاستيك. **ومن هذه البوليمرات بوليمر البولي ستيرين والذي ساعد إنتاجه هو تحضير مونومير الستيرين بشكل زائد نظراً للحاجة اليه في مطاط SBR.**
- وفي الخمسينات اكتشف بوليمر البولي فينيل كلوريد (PVC) ويعتبر من أهم البوليمرات الصناعية **نظراً لاستخدامه في انتاج بدائل الجلد الطبيعي منه.**
- وفي الخمسينات أيضاً اكتشف بلاستيك البولي إيثيلين.
- وخلال الستينات أصبح الإنتاج الكلي من البوليمرات الثلاثة : البولي ستيرين والبولي فينيل كلوريد والبولي إيثيلين حوالي

واحد بليون رطل سنوياً. وهذا الإنتاج المتزايد من بوليمرات البلاستيك المختلفة والتنافس الشديد في استخداماتها جعلت أسعار البلاستيك في حالة ثبات من عام ١٩٥٠ م الى عام ١٩٧٤م.

ثالثاً : **الألياف** Fibers

بالنسبة للألياف فإن الإنتقال من الألياف الطبيعية (مثل القطن والصوف والكتان) إلى الألياف المعاد تصنيعها من الألياف الطبيعية الى الألياف المصنعة (synthetic) تماماً في المعمل مازال مستمراً حتى وقتنا الحالي بمعنى أن الألياف الصناعية لم تحل تماماً محل الألياف الطبيعية.

بالنسبة للسيليلوز المعاد تصنيعه من السليلوز الطبيعي (وهو الألياف المعروفة باسم الرايون (rayon) مثل ألياف الفسكوز وألياف أسيتات السيليلوز فقد عرفهما سوق الألياف في بداية هذا القرن).

- وكانت ألياف النايلون هي أول الألياف الصناعية التي أنتجت قبل الحرب العالمية الثانية أي في عام ١٩٢٩م ولكن لم يبدأ في إنتاجها على مستوى تجاري إلا في عام ١٩٣٩م.
- وبعدها اكتشف ألياف البولي أستر التي اخترعت عام ١٩٤١م ثم أنتجت في الفترة ما بعد الحرب العالمية الثانية.
- وأعقبها بعد ذلك انتاج ألياف الأكريلات بأنواعها.
- **ومما ساعد على انتشار استخدام الألياف الصناعية هو ميزتها التي تجعلها لا تتكرمش بعد الغسيل وتحتاج الى قليل من مجهود الكي** بعكس الألياف الطبيعية مثل القطن

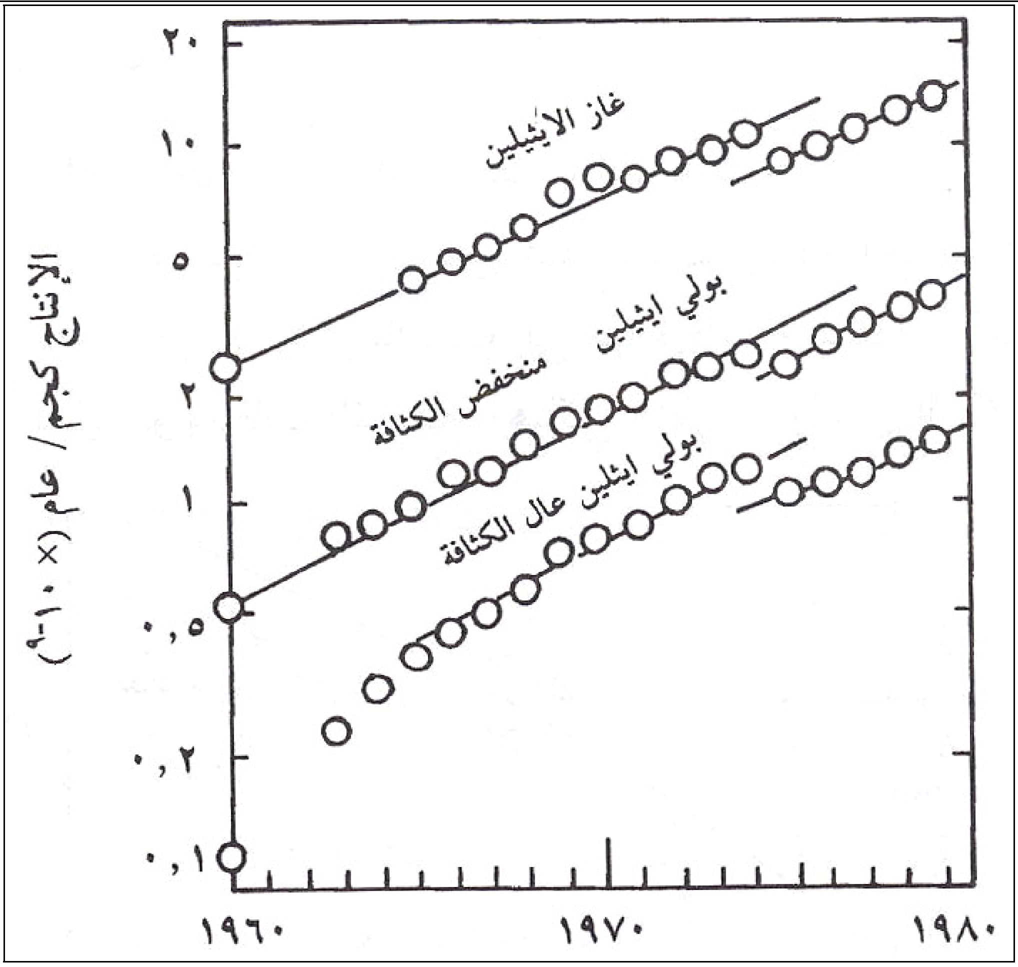
والصوف والكتان. **ولكن في مقابل ذلك فإن الألياف الطبيعية مازالت محتفظة بميزتها الكبري وهي امتصاص عرق الإنسان ولذلك فإن الملابس المصنوعة منها تكون مريحة جداً في لبسها.**

رابعاً : البويات Paints

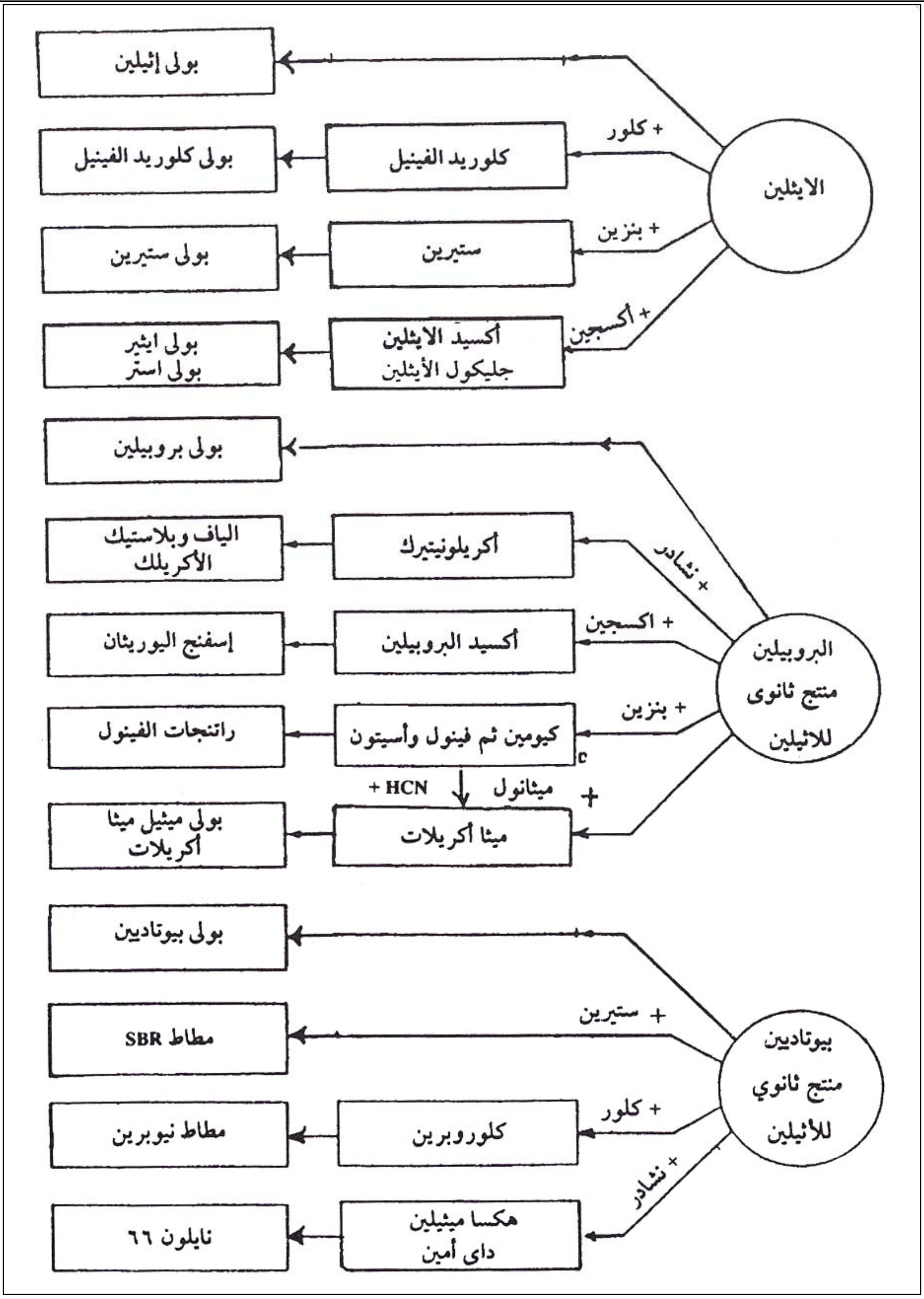
- كانت صناعة البويات قديماً تعتمد على استخدام الزيوت النباتية غير المشبعة مثل زيت بذرة الكتان (linseed oil) وعلى الراتنجات الطبيعية مثل الجمالكة والقلفونية وذلك لقرون عديدة.
- وفي الثلاثينيات تم اكتشاف راتنجات الألكيد (alkyd resins) والتي تعتبر زيوت طبيعية متطورة
- وبعد ذلك كان التوسع في إنتاج مطاط (SBR) سبباً في استخدام مستحلبات هذا المطاط وغيره في صناعة البويات.
- وبعدها تم اختراع بويات المستحلب (اللاتكس) (latex paints) والتي اعتمدت على مستحلبات البولي فينيل أسيتات والبولي أكريلات. وهذه البويات التي تعتمد على المستحلبات المائية أحدثت ثورة في مجال صناعة البويات لأنها لها ميزة تخفيف قوامها بالماء وكذلك يمكن فيها غسل الفرشاة بالماء وبالإضافة فإن رائحتها مقبولة بالمقارنة برائحة البويات التي تعتمد على وجود المذيبات العضوية مثل النافتا والتربنينا. وقدرت مبيعات البويات من كل الأنواع عام ١٩٧٩م بحوالي أربعة بليون دولار.

مصادر خامات تصنيع البوليمرات
Feed Stock

من العوامل الرئيسية في انتشار استخدام البوليمرات الصناعية كان وما يزال هو ابتكار التكنولوجيات الجديدة في عمليات انتاج المواد الكيماوية من البترول ومشتقاته المعروفة باسم البتروكيماويات. **ومعظم المونوميرات التي تستخدم في إنتاج البوليمرات تستخرج حالياً من عمليات تحويل البترول الى كيماويات**. ويعتبر البترول من أرخص المصادر الطبيعية لإنتاج خامات البوليمرات وكمثال هام لمنتج بتروكيماوي هو غاز الإيثيلين الذي يستخدم في تصنيع بوليمر البولي إيثيلين وبالإضافة فإن هذا المركب يعتبر أساس إنتاج العديد من المونوميرات الأخرى مثل مونوميرات الستيرين وكلوريد الفينيل وكذلك البيوتادين والبروبيلين كما هو واضح في شكل (٢) وشكل (٣).



شكل (٢) : إنتاج الإيثيلين والبولي إيثيلين من الولايات المتحدة الأمريكية بالنسبة للزيادة في عدد السكان.



شكل (٣) : المنتجات البوليمرية من الإيثيلين ومشتقاته كمنتج بتروكيماوي

ويعتبر بوليمر أو بلاستيك البولي إيثيلين من أشيع البوليمرات وقد بلغ إنتاجه ثلث الإنتاج الكلي للبلاستيك عام ١٩٧٩م والذي بلغ (16.6×10^6 kg).

هذا بالرغم من أن عملية إنشاء مصنع لإنتاج بوليمر البولي إيثيلين تعتبر عملية مكلفة للغاية فمثلاً إنشاء مصنع بطاقة إنتاجية قدرها (5000×106 kg/year) يتكلف في حدود مائة مليون دولار وذلك بأسعار عام ١٩٧٩م. وغاز الإيثيلين يمكن إنتاجه من العديد من المنتجات البترولية والبتروكيميائية. **والإيثيلين الذي ينتج من الغاز الطبيعي يعتبر من أنقى أنواع الإيثيلين** وذلك بالمقارنة بالغاز المنتج من المصادر الأخرى مثل النافثا وغيرها.

وعموماً يمكن القول بأن الإيثيلين يمكن إنتاجه من أي مصدر من مركبات الهيدروكربونات **حتى أن بعض شركات البترول تحاول إنتاج الإيثيلين من زيت البترول الخام مباشرة بدون الحاجة إلى إجراء عملية تكرير**. وذلك لأن إنتاج الإيثيلين من المشتق البترولي الثقيل يعطي منتجات أخرى لا بد من تسويقها حتى تصبح عملية الإنتاج عملية اقتصادية. وجدير بالذكر أنه في عام ١٩٧٨م بلغ إنتاج البوليمرات كلها (مطاط وألياف وبلاستيك) حوالي ٢٢ مليون كجم بينما يقدر وزن المواد الهيدروكربونية

التي أحرقتها سيارات الركوب كوقود حوالي عشرة أضعاف هذا الإنتاج.

طريقة إنتاج الإيثيلين

ويتم هذا بخلط المصدر الهيدروكربوني نع بخار الماء مع التسخين عند درجة (850 C/s) (٨٥٠ درجة مئوية لمدة ثانية واحدة) وذلك من خلال إمرار هذا الخليط في أنبوبة داخل فرن التكسير (cracking furnace). ويضاف بخار الماء الثقيل للتقليل من إنتاج فحم الكوك وترسبه على جدران الأنبوبة الداخلية. والغازات التي تنتج من عمليات التكسير تبرد فجائياً بالماء أو بالزيت وذلك لوقف تفاعل التكسير، وبعد ذلك تفصل الغازات بالتقطير.

الفصل العشرون
أنواع البلاستيك الرئيسية واستخداماتها

الفصل العشرون

أنواع البلاستيك الرئيسية واستخداماتها

أولاً : البولي إيثيلين ذو الكثافة المنخفضة

Low Density Polyethylene (LDPE)

وهذا أول بلاستيك أنتج من بلمرة غاز الإيثيلين وهو عبارة عن بوليمر يتكون من سلسلة خطية تتصل بها تفرعات جانبية كثيرة وهذه التفرعات تتسبب في إنخفاض درجة التبلور للبوليمر وبالتالي انخفاض كثافته. ويحضر البولي إيثيلين ذو الكثافة المنخفضة من بلمرة غاز الإيثيلين تحت ضغط عال.

الطريقة الصناعية لإنتاج البولي إيثيلين ذو الكثافة المنخفضة

أولاً : إنتاج الإيثيلين

يحصل عليه بطريقتين :

أ) إزالة جزيء ماء من الكحول الإيثيلي :

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

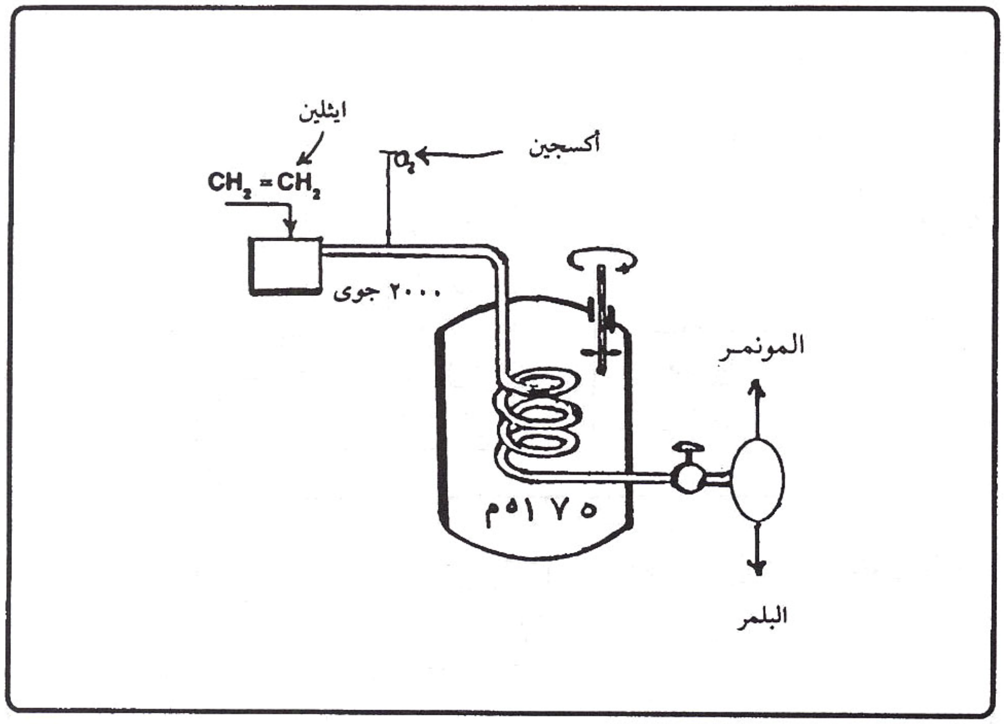
ب) هدرجة غاز الأسيتيلين :

$$CH \equiv CH + H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2$$

ولكن في معظم الأحيان فإن الإيثيلين يحصل عليه كمنتج بتروكيميائي في عملية التكسير (cracking) للغازات الطبيعية مثل البروبان أو تكسير النافثا (naphtha) والتي تستخرج من تقطير البترول.

ثانيًا : طريقة البوليمر (العملية الصناعية)

تتم العملية في معظم الأحوال في مفاعل أنبوبي (Tubular Reactor) مسخن وتحت ضغط عال حيث يدخل المونومر من أحد طرفي الأنبوبة ويخرج البوليمر من الطرف الآخر

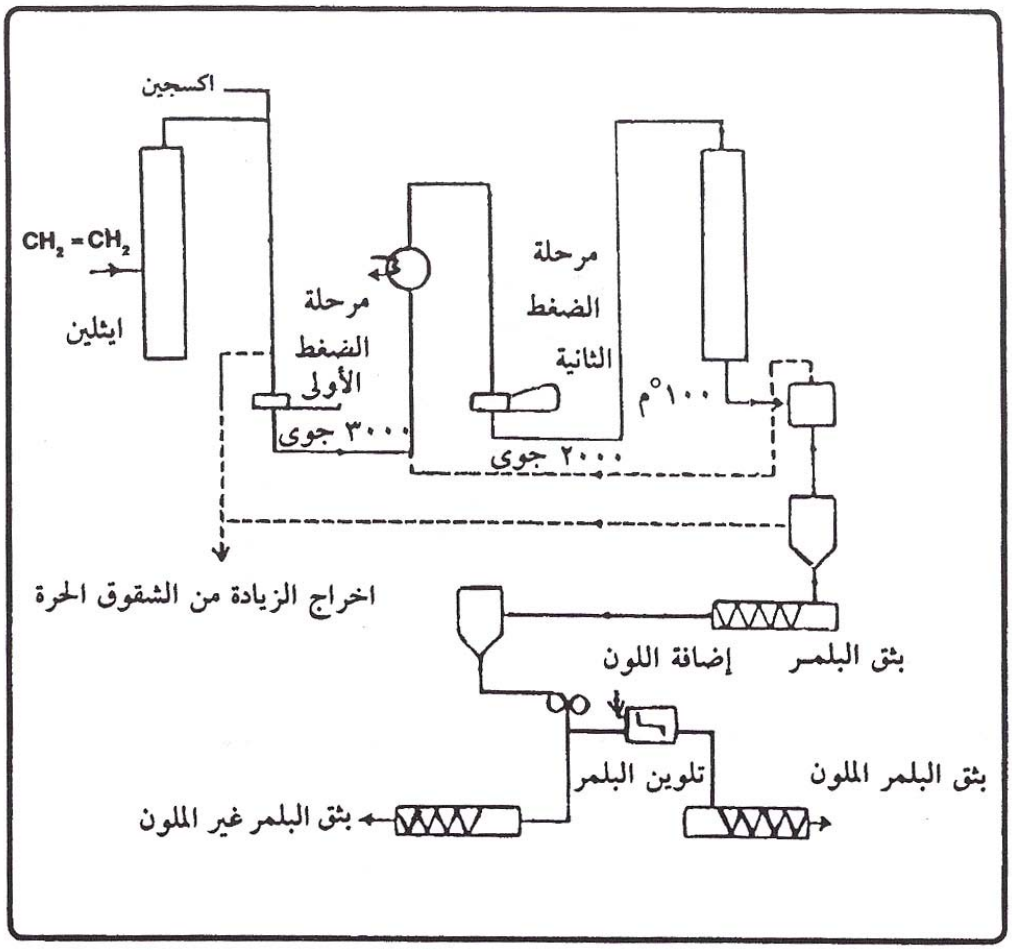


شكل (١) : المفاعل الأنبوبي لإنتاج البولي إيثيلين المنخفض للكثافة

وفي المفاعل الموضح في الشكل (١) يدخل غاز الإيثيلين بعد تنقيته من شوائب غاز الميثان (demethanized) وكذلك من شوائب غاز الإيثان (deethanized) ثم يذاب فيه غاز الأكسجين (عامل الحفز) لعمل محلول بتركيز ($0.5\ \%\ O_2$). ثم يضخ الخليط (المحلول) في المفاعل الأنبوبي عند ضغط (1000 – 3000 atm) وتكون الأنبوبة مسخنة عند درجة حرارة (175 – 200 ºC). وفي المفاعل الصناعي قد يصل طول الأنبوبة إلى واحد كيلومترا وقطرها يصل إلى (5 cm) من الداخل، و (15 cm) من الخارج ومعدل الإنتاج يصل إلى

(100 × 10^6 kg/year). وفـي حالـة مفاعـل نصـف صـناعي (Pilot Plant) يصـل طـول الأنبوبـة إلـى حـوالي (20 m) وقطرهـا (5 mm) ومعدل الإنتـاج فـي هذا المفاعل يصـل إلـى (3 kg/hour). وعنـد نهايـة الأنبوبـة يوجـد صـمام يفـتح علـى فتـرات وبفتحـه يـنخفض لضـغط حيـث يقـذف بـالبوليمر النــاتج والمونومر المتسرب الزائد ويسمح للمونـومر بـالتبخر، ثـم يفصـل البوليمر ويغسل.

ومن المفاعل الموضح فـي الشكل (٢) تـتم البلمـرة علـى مرحلتـي ضغط .



شكل (٢) : وصف مبسط لخط إنتاج البولي إيثيلين منخفض الكثافة تحت الضغط العالي.

الصفات الفيزيائية للبولي إيثيلين منخفض الكثافة

١) نسبة تبلوره تكون من ٥٠ – ٦ % (50 – 60 %)

٢) كثافته ٠.٩١ – ٠.٩٤ جرام /سم٣ $(0.91 – 0.94\ g/cm^3)$

٣) يذوب في المذيبات العضوية فوق (100 ºC) ولكن ليس هناك أي مذيب معروف يذيب البولي إيثيلين عند درجة حرارة الغرفة.

٤) البلاستيك يحتفظ بصفات جمود على مدى كبير من درجات الحرارة.

٥) له صفات عزل كهربي عالية جداً ويعتبر ثاني بوليمر بعد البولي تترافلورو إيثيلين (تفلون) في صفات العزل الكهربي.

٦) عند تشكيله في صورة الأفلام الرقيقة يكون البولي إيثيلين شفافاً ولكن قي صورة الأفلام السميكة يكون نصف شفاف.

الصفات الكيميائية للبولي إيثيلين منخفض الكثافة

يعتبر البولي إيثيلين من البوليمرات الخاملة كيميائياً. ولا يتفاعل أو يذوب مع أي مادة كيميائية عند درجة حرارة الغرفة ولكنه ينتفخ قليلاً بمذيبات مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون عند درجة حرارة منخفضة ويذوب تماماً عند درجة حرارة تقرب من

درجـــة انصـــهاره مـــن مـــذيبات : تـــراي كلـــورو بنـــزين، ديكاهيدرونفثالين، زيلين.

الاستخدامات الصناعية للبولي إيثيلين منخفض الكثافة

١) إنتاج الأغلفة وأفلام البلاستيكية :

بسمك يصل ما بين (0.001 to 0.005 inch). ويستخدم حوالي (70 %) من البولي إيثيلين المنخفض الكثافة الذي ينتج في عمل الأغلفة والأفلام وفي صناعة الأكياس والبلاستيك. وتمتاز أفلام البولي إيثيلين المنخفض الكثافة بأنها خفيفة لأن كثافتها منخفضة وهي مطاطة بعض الشيء ولها درجة مقاومة كبيرة ضد القطع وضد الرطوبة والكيماويات. وتستخدم الأغلفة البلاســـتيكية كـــذلك فـــي تغطيـــة البيـــوت الخضـــراء (green house) المستخدمة في الزراعة وفي صناعة بعض ستائر الحمام ومفارش الطاولات.

٢) صناعة أدوات بلاستيك مشكلة بالصب بالحقن (Injection Molding)

مثل إنتاج لعب الأطفال (العرائس) وهذا الإستخدام يستهلك حوالي (13 %) من كمية البولي إيثيلين المنتجة عالمياً.

٣) تغليف الأسلاك الكهربية :

وهذا الإستخدام يستهلك حوالي (1 %) من البولي إيثيلين المنتج عالمياً والأسلاك المغطاة بالبولي إيثيلين تكون لها صفات عزل كهربي عالية لا سيما في الترددات العالية.

٤) أغراض التغطية الأخرى Coatings

يستخدم البولي إيثيلين في أغراض التغطية على قاعدة ورقية أو قاعدة نسجية وتتم عملية التغطية من مصهور البوليمر أو من محلول ساخن له في مذيب عضوي. كما يستخدم البولي إيثيلين من تغطية الكثير من الأشكال المعدنية كما يحدث في إنتاج شماعات الملابس وحوامل الأطباق وغيرها. ويستهلك هذا الغرض في حدود (3 %) من إنتاج البولي إيثيلين.

٥) إنتاج القوارير البلاستيكية المختلفة

إنتاج القوارير والبرطمانات البلاستيكية بطريقة الصب بالنفخ (blow molding) يستهلك هذا الاستخدام حوالي (2 %) من البولي إيثيلين المنتج وتمتاز الزجاجات المنتجة من البولي إيثيلين برخص ثمنها وقوة مقاومتها للرطوبة والكيماويات وتستخدم في تعبئة الزيوت ومنتجات البترول الأخرى وفي تعبئة الأحماض الكيماوية وغيرها من المواد الكيماوية.

ثانياً : البولي إيثيلين ذو الكثافة المرتفعة
High Density Polyethylene (HDPE)

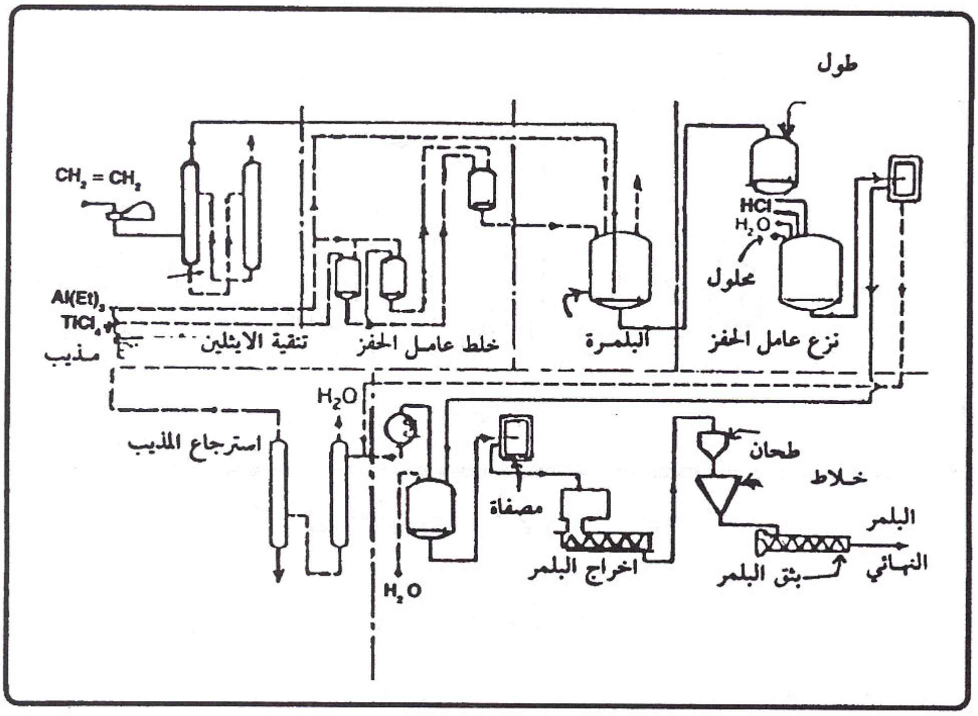
ويحضر هذا البوليمر من بلمرة غاز الإيثيلين وهو بوليمر خطي (linear) مثل البولي إيثيلين منخفض الكثافة ولكنه يمتاز عنه بأن سلسلة جزيئاته خالية تقريباً من التفرعات الجانبية الكبيرة. ولهذا فإن البوليمر له درجة تبلور عالية مما يتسبب في زيادة درجة كثافة البوليمر وارتفاع درجة حرارة انصهاره.

التحضير الصناعي للبولي إيثيلين ذي الكثافة المرتفعة

١) طريقة زيجلر – ناتا

يحضر البولي إيثيلين ذو الكثافة المرتفعة من بلمرة غاز الإيثيلين في وجود عامل الحفز غير المتجانس(heterogeneous) والمعروف باسم عامل حفاز (زيجلر – ناتا) في مفاعل المعلق (slurry reactor) كما هو موضح بشكل (٣) ، حيث تتم البلمرة بإذابة الإيثيلين في مذيب عضوي مثل الهبتان العادي. ثم يمر هذا المحلول على المفاعل الذي يحتوي على خليط العامل الحفاز على شكل معلق (slurry). ويسخن خليط التفاعل إلى درجة أقصاها (120 °C) في العادة (90 °C) وتحت ضغط من (5 – 30 atm). بعدها يبطل تأثير عامل الحفز بإدخال الماء ثم

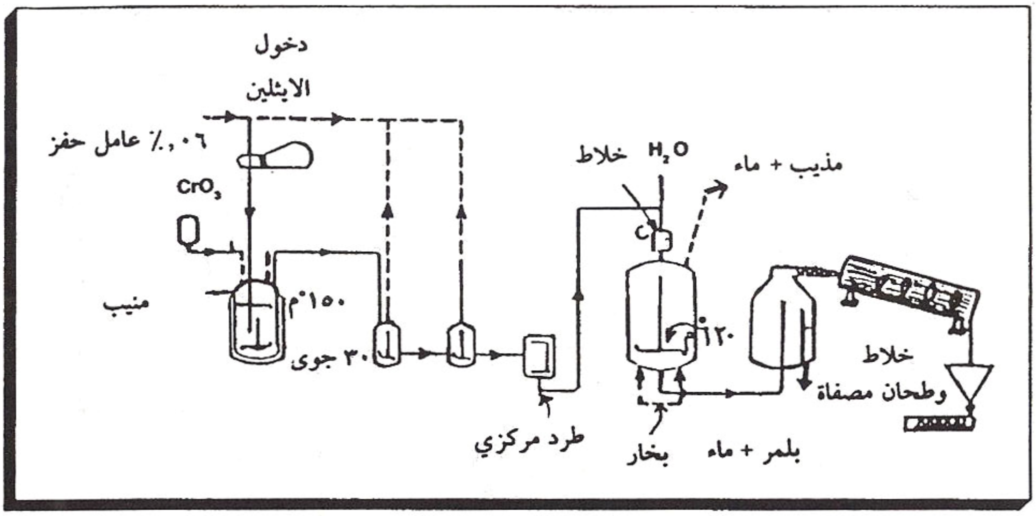
يفصل بالبوليمر المتكون على شكل معلق من المذيب بالترشيح بعـدها يغسـل ويجفـف. ويجـب تقطيـر واسـترجاع المـذيب واستخدامه مرة أخرى لتسخين اقتصاديات العملية الصناعية.



شكل (٣) : إنتاج البولي إيثيلين عالي الكثافة بطريقة زيجلر - ناتا

٢) طريقة فيليبس Philip's Method

وهذه الطريقة تشبه طريقة (زيجلر – ناتا) ولكنها تستخدم عامل حفز مختلف يتكون من أكسيد الكروم (CrO_3) على الألومينا (Al_2O_3). والبوليمر تتبع نظام المحلول غير المتجانس نظراً لعدم ذوبان عامل الحفز في وسط التفاعل وتتم صناعياً طبقاً للتفصيل في شكل (٤).

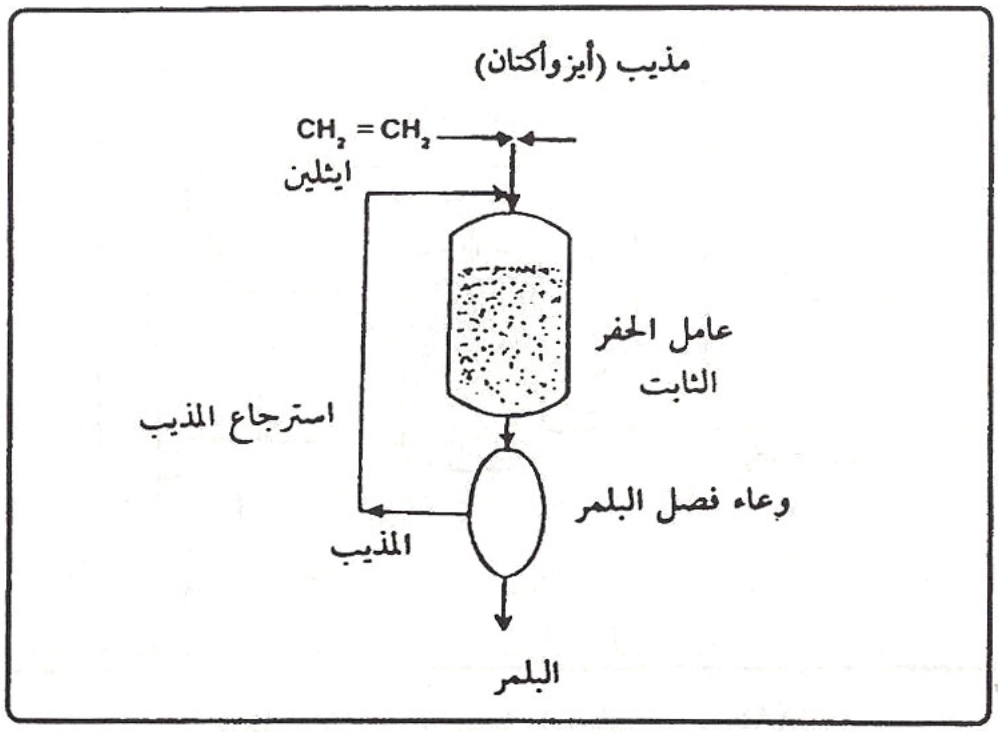


شكل (٤) : إنتاج البولي إيثيلين عالي الكثافة بطريقة فيليب

علماً بأن هناك نوعين من المفاعلات المستخدمة :

أ) مفاعل عامل الحفز الثابت
Fixed Bed Reactor

في هذا المفاعل الموضح في شكل (٥) يذاب الإيثيلين في سائل هيدروكربوني (أيزوأكتان) (isooctane) لعمل محلول مخفف من الإيثيليين (% 4 – 2). ويمر هذا المحلول على عامل الحفز (في صورة ثابتة) في وعاء التفاعل والمسخن عند درجة حرارة (150 – 180 ºC) وتحت ضغط حوالي (20 – 40 atm) (٣٠٠-٧٠٠ رطل/بوصة مربعة). ويتحول المونومر إلى بوليمر خلال مروره على عامل الحفز الثابت بعد مكوثه فترة أكثر من ساعة يستخرج بعدها محلول البوليمر من أسفل وعاء التفاعل ثم يفصل المذيب ويسترجع وكذلك يفصل عامل الحفز المختلط ويسترجع. واسترجاع المذيب مهم جداً لاقتصاديات العملية كما أن استرجاع عامل الحفز مهم كذلك لنقاوة البوليمر الناتج.

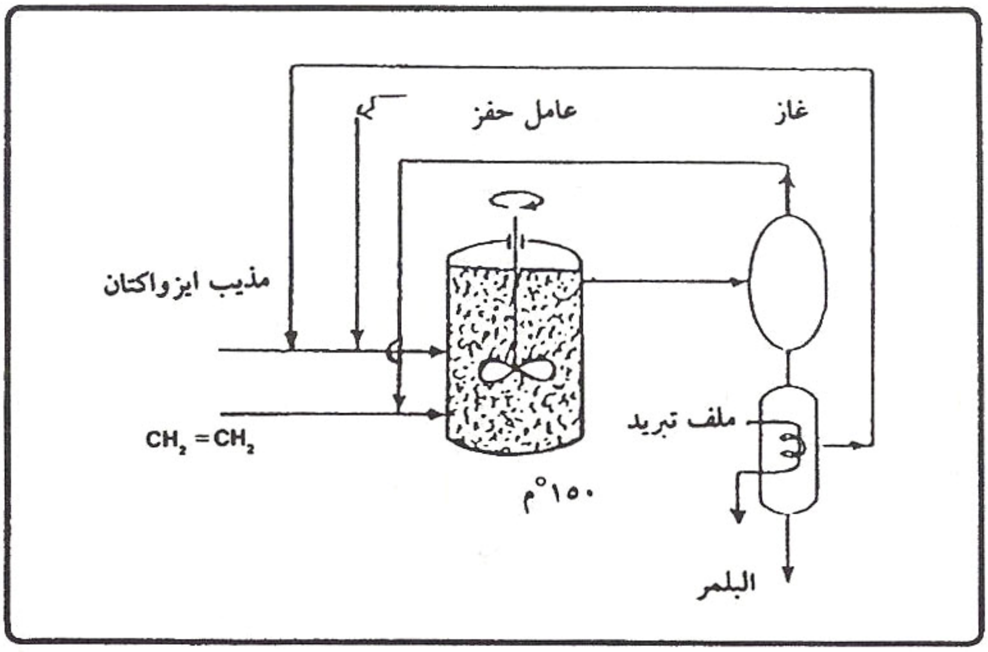


شكل (٥) : مفاعل عامل الحفز الثابت

ب) مفاعل عامل الحفز المعلق
Slurry Reactor

مفاعل عامل الحفز المعلق والموضح بالشكل (٦) يشبه المفاعل الذي يتم فيه استخدام عامل الحفز (زيجلر – ناتا). وفي هذا المفاعل يذاب الإيثيلين في مذيب هيدروكربوني (أيزوأكتان) ثم يخلط المحلول مع مسحوق عامل الحفز (أكسيد الكروم على الألومينا) عند درجة حرارة أقل من (150 °C) في مفاعل المعلق (درجة الحرارة المنخفضة لا تساعد على ذوبان البوليمر الناتج في المذيب) ويبقى عامل الحفز معلقاً في وسط التفاعل

باســـتمرار التقليـــب. وتـــتم العمليـــة تحـــت ضـــغط مـــن (20 – 40 atm). ويتكـون البـوليمر علـى شـكل معلـق مـن الحبيبات التي لا تذوب في المذيب. ويستمر إضافة المونـومر فـي محلولــه حتــى يغلـظ قـوام المعلـق، ثـم تتوقـف العمليـة ويفصـل البوليمر ويغسل من معلقه في المذيب بالترشيح ويغسل ويجفف. ويجب في هذه الحالة استرجاع المذيب واسترجاع عامل الحفز.



شكل (٦) : مفاعل المعلق

خواص البولي إيثيلين ذو الكثافة العالية

- درجة تبلوره تصل إلى (90 %)
- سلسلة البوليمر خطية على معظم طولها وتحتوي تفرعات جانبية قليلة.
- درجة حرارة الانصهار أكثر من (127 ºC) (حوالي 135 ºC)
- الكثافة ($0.95 – 0.97\ g/cm^3$)
- يتميز بدرجة صلابة أكبر من درجة صلابة البولي إيثيلين المنخفض الكثافة حيث يصل معامل قوته إلى (100,000) رطل على البوصة المربعة مقابل (20,000) رطل على البوصة المربعة للبولي إيثيلين العادي.
- له نفس درجة المقاومة للكيماويات مثل البولي إيثيلين العادي.
- يمتاز عن البولي إيثيلين العادي بأنه أكثر مقاومة لنفاذ الغازات والأبخرة.

الاستخدامات الصناعية البولي إيثيلين ذو الكثافة العالية

أ) في عمليات الصب بالنفخ في إنتاج القوارير والجوالين والأوعية الأخرى وهذا يعبر عن (% 40) من استهلاك هذا البلاستيك.

ب) عمليات التشكل بالحقن. ويستهلك هذا الإستخدام حوالي 20 (% من البولي إيثيلين الخطي (HDPE). لإنتاج الأدوات المنزلية واللعب ويحل محل البولي إيثيلين منخفض الكثافة في هذا الإستخدام.

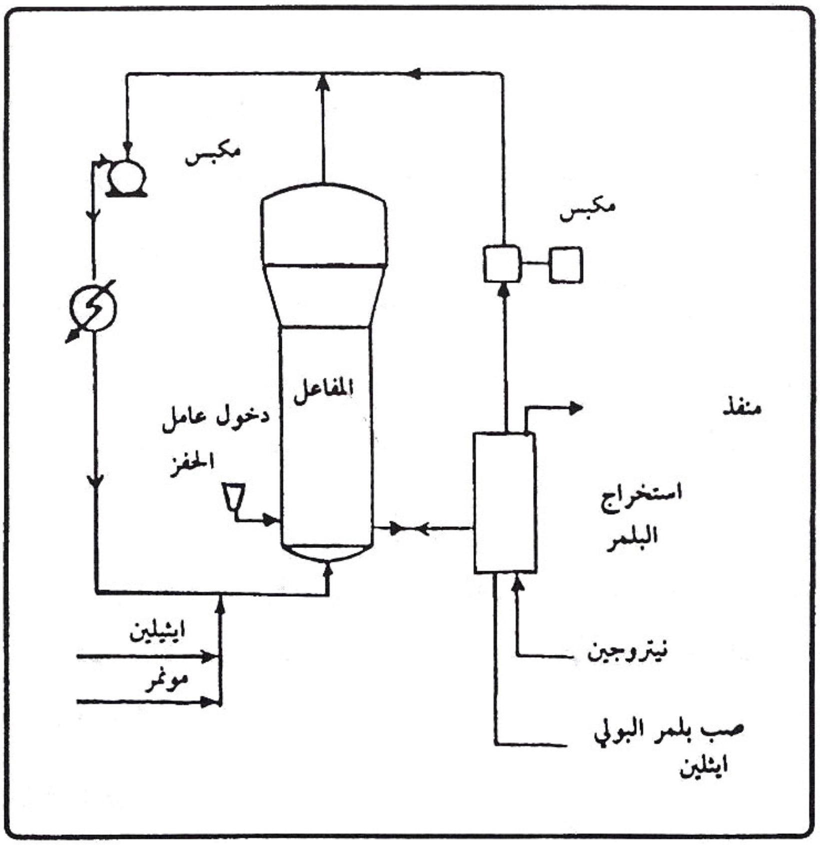
ج) يستخدم في أنابيب العزل الكهربي وفي أغراض التغطية.

د) يستخدم في إنتاج الأكياس القوية التي تستعمل لتعبئة البقالة وفي إنتاج الأفلام والمسطحات والأغطية لا سيما في مجال الزراعة الحديثة.

ثالثاً : البولي إيثيلين منخفض الكثافة
Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)

خواصه متوسطة بين خواص البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) المتفرع الذي سبق شرحه، وبين خواص البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) ولكنه يقرب في خواصه من (LDPE).

وطبقاً للشكل (٧) تتم العملية الصناعية لإنتاج هذا البوليمر بنظام بلمرة الغاز (fluidized bed (gas phase) حيث يستخدم عامل الحفز (أكسيد الكروم) على شكل مسحوق محمل. على المونومر الغازي ويمر في المفاعل على هذه الصورة (fluidized bed) تحت ضغط (30 atm) ودرجة حرارة (100 °C) وينتج البوليمر على شكل حبيبات معلقة. وتترك الحبيبات الناتجة والتي تتكون على مدى (2 – 5 hours) حتى يصل قطر الحبيبة إلى (500) مليميكرون بعدها يفصل البوليمر ويغسل ويجفف.



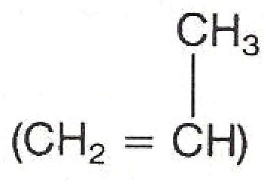
شكل (٧) : إنتاج البولي إيثيلين الخطي منخفض الكثافة

وتتميز هذه الطريقة بأنها لا تستخدم أي مذيب وكذلك عامل الحفز المستخدم لا يتطلب استرجاعه لأن انتاج (600,000 kg) من البوليمر الناتج يتم بحفز كمية واحد كيلوجرام فقط من عامل الحفز (أكسيد الكروم) وتكون كمية عامل الحفز المتبقية قليلة ولا تستحق الاسترجاع حيث أنها لا تؤثر كثيراً على نقاوة البوليمر الناتج. ولذلك فإن هذه الطريقة اقتصادية جداً بالمقارنة بطريقتي فيليب وزيجلر- ناتا.

رابعاً : بلاستيك البولي بروبيلين

Polypropylene

يحضر البولي بروبيلين من مونومر البروبيلين :



والبروبيلين نفسه يحصل عليه من عمليات إنتاج البتروكيماويات في تكسير النافثا كمنتج ثانوي من إنتاج الإيثيلين.

الطريقة الصناعية لإنتاج البولي بروبيلين

تتم بلمرة البروبيلين باستخدام العامل الحفاز (زيجلر – ناتا) كما يحدث في إنتاج البولي إيثيلين عالي الكثافة وبنفس الطريقة الصناعية وتجدر الإشارة إلى أن بلمرة البروبيلين لا تتم إلا بهذه الطريقة.

خواص البولي بروبيلين

- يعتبر أخف البلاستيك المعروفة وأقلها كثافة ($0.905\ g/cm^3$).

- درجة انصهاره (165 ºC) (ويمكن للأدوات المصنوعة منه تحمل عملية التعقيم بالغلي في الماء).
- له درجة تبلور عالية ولذلك فهو بوليمر له قوة شد عالية.
- له صفات عزل كهربي ممتازة مع قوة مقاومة للكيماويات والرطوبة العالية لأنه مادة خاملة جداً كيميائياً.
- البولي بروبيلين أقل مقاومة للحرارة والضوء والأكسدة من البولي إيثيلين وذلك بسبب وجود ذرة الكربون الثلاثية. ولذلك يجب أن يضاف في خليط التشكيل مادة مثبتة ضد الأكسدة تمتص الأشعة فوق البنفسجية حتى يمكن حماية البوليمر من التكسير.

الاستخدامات الصناعية لبولي بروبيلين

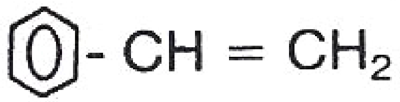
١) في عملية التشكيل بالحقن لإنتاج الأجزاء المستخدمة في مجال الإستخدام المنزلي مثل أجزاء الثلاجات الداخلية والغسالات والمطابخ وهذا الإستخدام يمثل (50 %) من كل البولي بروبيلين المنتج.

٢) يستخدم كخيوط صناعية تستخدم في صناعة الحبال والأربطة (في صورة خيوط مستمرة) أو في صورة ألياف (staple) لصناعة سجاد الموكيت.

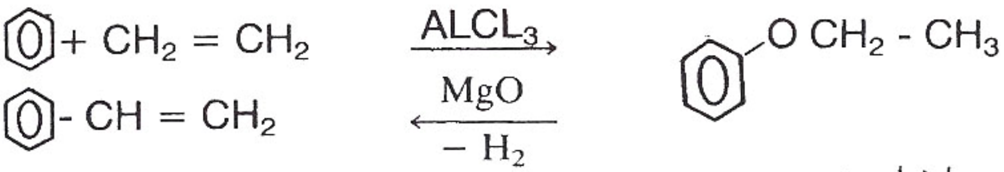
خامساً : بلاستيك البولي ستيرين

Polystyrene

يحضر البولي ستيرين من مونومر الستيرين :



والذي يمكن الحصول عليه من تفاعل البنزين مع الإيثيلين تحت ضغط وفي وجود كلوريد الألومينيوم اللامائي كعامل حفاز كالآتي :



ايثيل بنزين

مركب (MgO) يساعد في عملية نزع الهيدروجين.

الطريقة الصناعية لبلمرة الستيرين

تـتم البلمـرة بطريقـة بلمـرة المسـتحل (emulsion) أو بطريقـة بلمرة المحلول (solution) ولكن معظم البولي ستيرين المنتج يحضر بطريقة بلمرة المعلق (suspension) أو بطريقـة بلمرة المونومر الخالص (bulk).

خواص البولي ستيرين

- هو بوليمر خطي السلسلة والمنتج التجاري يكون فـي صـورة التركيب العشوائي (atactic) وينتج كذلك بوليمر غير متبلور نـهائيـاً. وقـد أمكـن انتـاج بـولي سـتيرين متبلـور فـي صـورة أيزوتاكتيك ولكن وجد أن هذا البـوليمر المتبلـور لـيس لـه ميـزة كبيـرة عـن البـولي سـتيرين العـادي، ولـم ينـتج هـذا البـوليمر المتبلور تجارياً.
- درجة الإنصهار (240 °C) ودرجة الزجاج (80 °C).
- بلاسـتيك خامـل كيميائيـاً ويقـاوم القلويـات والمـواد المؤكسـدة والمواد المختزلة والأحماض الهالوجينية.
- يمكـن نيترتـه بحمـض النيتريـك كمـا يمكـن صـلفنته بحمـض الكبريتيك المركز عند درجة (90 °C) إلـى بـوليمر يـذوب فـي المـاء.

- يمكن تشكيله بسهولة بواسطة الصب بالحقن ويعتبر بلاستيك مثالي لاستخدامه في هذه الطريقة.
- بوليمر شفاف (لأنه غير متبلور) ولذلك يستخدم في الإشارات الضوئية وذلك بسبب تميزه بمعامل انكسار عال (1.65).
- له صفات عزل كهربية عالية.
- له قوة شد كبيرة تصل إلى (٨٠٠٠ رطل/بوصة مربعة).

عيوب البولي ستيرين

- ليست له درجة مقاومة عالية ضد المذيبات شاملة المذيبات المستخدمة في التنظيف على الجاف فهو يذوب تماماً في البنزين عند درجة حرارة الغرفة.
- لا يناسب الإستخدام خارج المنزل حيث أن لونه يصفر ويتشقق عند تعرضه للعوامل الجوية.
- يعتبر من أهش أنواع البلاستيك (لأنه بوليمر غير متبلور) وبالرغم من أن درجة انصهاره عالية (240 °C) إلا أنه يتغير حرارياً عند درجة حرارة منخفضة تبدأ من (82 – 88 °C). وهذا يعني أن البولي ستيرين لا يصلح في إنتاج الأدوات التي يتطلب تعقيمها بغلي الماء فيها.

ولتلافي عيوب البولي ستيرين المشار إليها فإن البولي ستيرين كثيراً ما ينتج في صورة بوليمر مختلط من الستيرين مع مونومرات أخرى.

البوليمرات المختلطة للبولي ستيرين

١) بوليمر مختلط من الستيرين مع البيوتادين

وهذا هو أهم مختلط للبولي ستيرين من ناحية الإستعمال الصناعي وينتمي هذا البوليمر المختلط إلى مجموعة بوليمرات المطاط الصناعي وأهم الخلطات المستخدمة هو (60 %) ستيرين ، (40 %) بيوتادين في إناج بوليمر مختلط من نوع (البلوك). بمعنى أن سلسلة البوليمر المختلط تتكون من بلوكات متبادلة من البولي ستيرين مع البولي بيوتادين وتتم بلمرة هذا البوليمر المختلط بطريقة البلمرة بالأنيونات. ويمكن تصور أن وحدات البولي ستيرين الموجودة على طول – البوليمر المختلط تمنع بلوكات البولي بيوتادين (المطاطية) من الإستطالة الزائدة المعروفة عن المواد المطاطية. وعند درجات الحرارة العالية فإن البوليمر المختلط يتحول إلى بلاستيك منصهر عادي.

٢) بوليمر مختلط من الستيرين مع الأكريلونيتريل

ويحضر هذا البوليمر المختلط من (76 %) ستيرين مع (24 %) من الأكريلونتريل ($CH_2=CH-CN$) ووجود الأكريلو نيتريل يزيد من الصفة القطبية لسلسلة البوليمر المختلط ويزيد من قوة الجذب الطبيعية بين سلاسل البوليمرات. ويمتاز

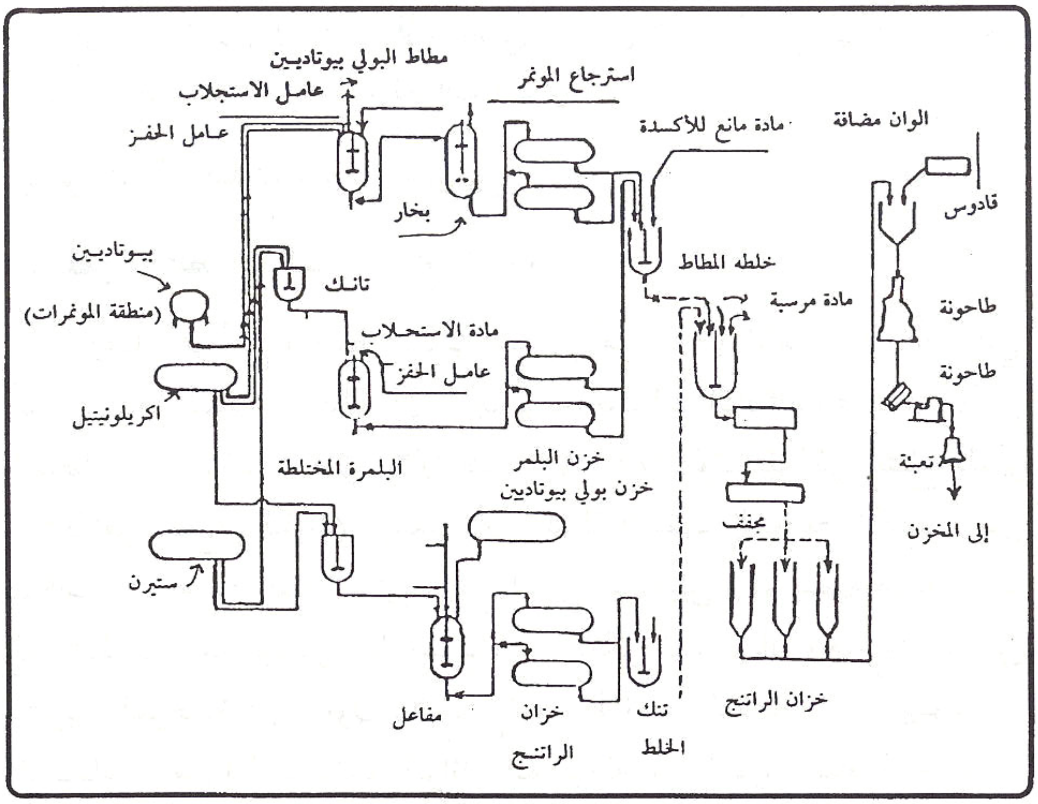
هذا البوليمر المختلط بأن درجة تحوله الحراري أعلى منها في حالة البولي ستيرين الخالص وتصل إلى (92 ºC – 90). كما أن مقاومته أشد للصدمة ولكن لونه يكون أكثر اصفراراً من البولي ستيرين العادي.

٣) البولي ستيرين المعدل بإدخال المطاط

وهذا ليس بوليمر مختلطاً مثل البوليمر المختلط من الستيرين والبيوتادين ولكن إدخال المطاط في شكل جسيمات صغيرة (dispersion) في صورة غروية داخل مصهور البولي ستيرين وبهذه الطريقة ينتج بوليمر له درجة عالية من مقاومة الصدمات لأن إدخال المطاط يزيد كثيراً من درجة جمود (toughness) البولي ستيرين ويقلل بذلك من درجة هشاشيته.

٤) بلاستيك ABS

وهذا البلاستيك يتكون من بوليمر مختلط من الستيرين مع الأكريلونيتريل وعند صهر هذا البوليمر المختلط يضاف له جسيمات غروية من المطاط (البولي بيوتادين) ولذلك جاء الإسم (ABS) نسبة إلى الأكريلونيتريل (A) والبيوتادين (B) والستيرين (S) على الترتيب. وتظهر تفاصيل العملية الصناعية في شكل (٨).



شكل (٨) : إنتاج بلاستيك (ABS)

صفات بلاستيك ABS

- لـه درجـة عاليـة لمقاومـة الحـرارة والمذيبات أكثـر من البـولي ستيرين المعـدل بمفـرده، ويعتبـر ABS مـن أنـواع البلاسـتيك الهندسية ويستخدم في تطبيقات عديدة مكان المعادن كمـا يمكـن دهانـــه ويمكـــن تغطيتـــه بالمعـــادن بالترســـيب الكهربـــي (electroplating).

٥) البولي ستيرين المقوى بالألياف الزجاجية

أمكن كذلك بإدخال الألياف الزجاجية زيادة مقاومة البولي ستيرين. ويمكن تقوية البولي ستيرين المخلوط والبولي ستيرين المعدل وكذلك بلاستيك (ABS) بإدخال الألياف الزجاجية بنسبة تصل إلى (24 %) وتدخل هذه الألياف خلال عملية التشكيل بالحقن.

إنتاج البولي ستيرين المستخدم في راتنجات التبادل الأيوني
Ionic Exchange Resins

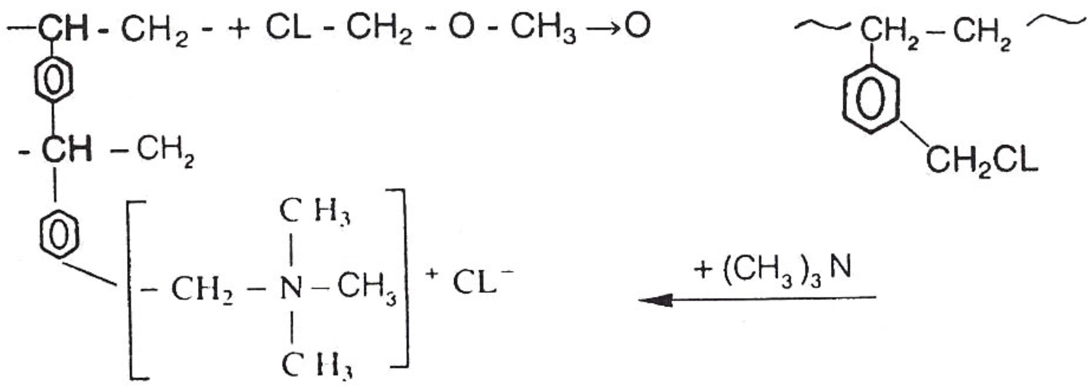
أولاً : راتنجات التبادل الأيوني (الكاتيونية)
Cationic Exchange Resins

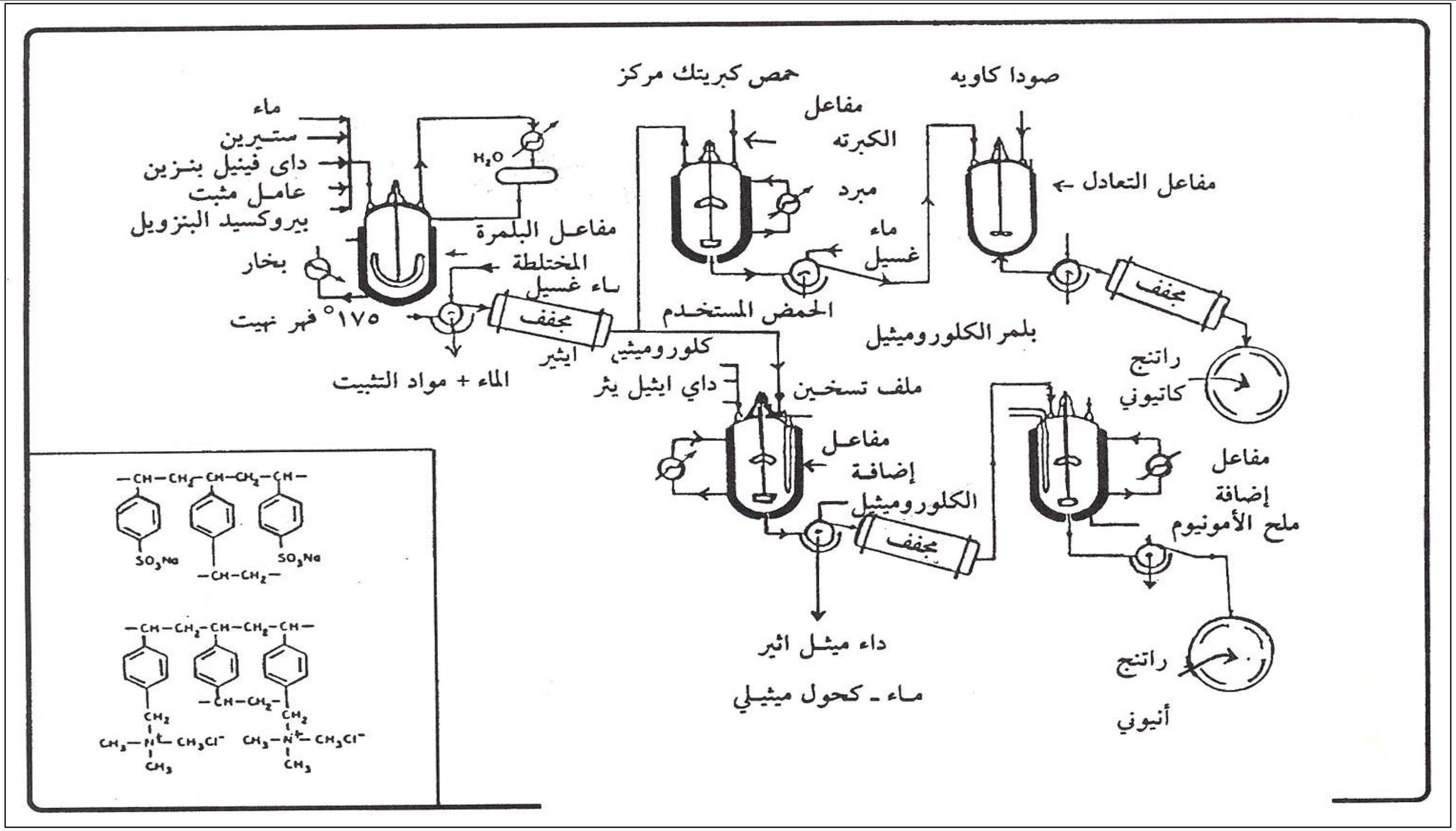
تنتج هذه الرتنجات من بلمرة الستيرين مخلوطاً بالقليل من مونومر داي فينيل بنزين (divinyl benzene) وباستخدام طريقة بلمرة المعلق (suspension polymerization). والبوليمر المختلط الناتج يكون في صورة كرات صلبة ويعرض هذا البوليمر إلى عملية الصلفنة باستخدام حامض الكبريتيك المركز (أو المدخن) لإدخال مجموعة حمض الصلفونيك (SO_3H) في كل حلقة بنزين على سلسلة البوليمر المختلط. والبروتون على مجموعة حمض الصلفونيك هو الذي يتم تبادله في عمليات التبادل الأيوني الكاتيونية.

ثانياً : راتنجات التبادل الأيوني (الأنيونية)
Anionic Exchange

تنتج راتنجات التبادل الأيوني (الأنيونية) بواسطة البلمرة المختلطة للستيرين مع نسبة قليلة من مونومر داي فينيل بنزين ومن مونومر فينيل إيثيل بنزين. وبعد إنتاج كرات البوليمر المختلط بطريقة بلمرة المعلق يعالج بمركب كلورو داي ميثيل

إيثـر $Cl\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_3$ لإدخـال مجموعـة كلـورو ميثيـل علـى حلقـة البنـزين. وبعـد ذلـك يحضـر ملـح أمونيـوم ربـاعي بتفاعـل البوليمر مع تراي ميثيل أمين : (شكل (٩)).





شكل (٩) : إنتاج راتنجات التبادل الأيوني من البولي ستيرين

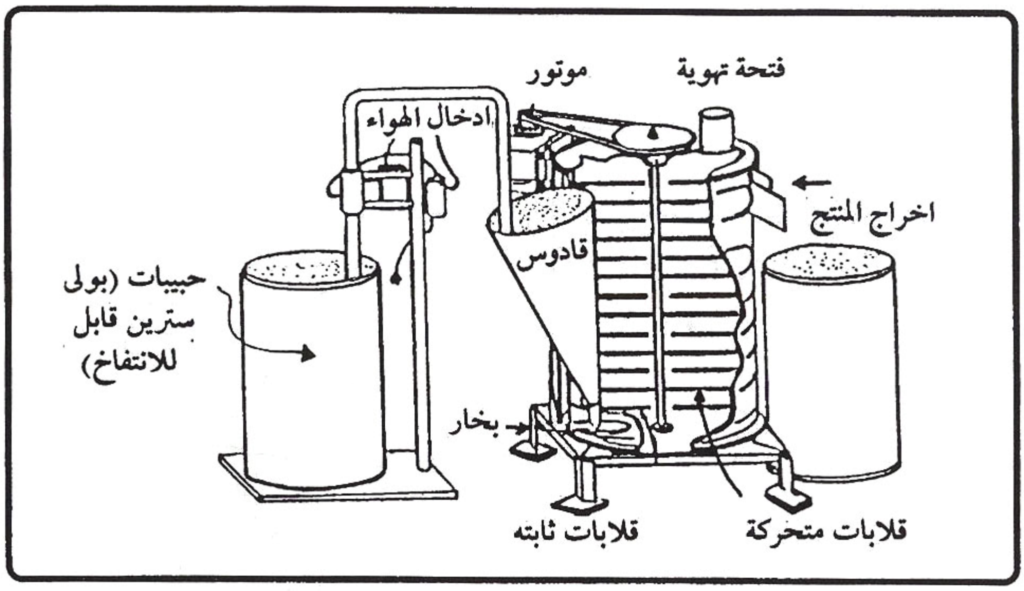
٧) البولي ستيرين الرغوي
Polystyrene Foam (Styrofoam)

ينتج من هذا البلاستيك حوالي (300 – 250) مليون رطل سنوياً. ونظراً لخفة وزنه فإن البولي ستيرين الرغوي يستخدم في إنتاج العديد من الأدوات مثل الأكواب وأطباق النزهة وأوعية التبريد والثلاجات المتنقلة وفي شحن الطرود.

ويعتمد إنتاج هذا البلاستيك على إدخال سائل هيدروكربوني مثل البنتان داخل حبيبات البولي ستيرين العادي وذلك من خلال نقع البولي ستيرين في هذا السائل عند درجة حرارة أقل من (20 ^oC) ولمدة طويلة.

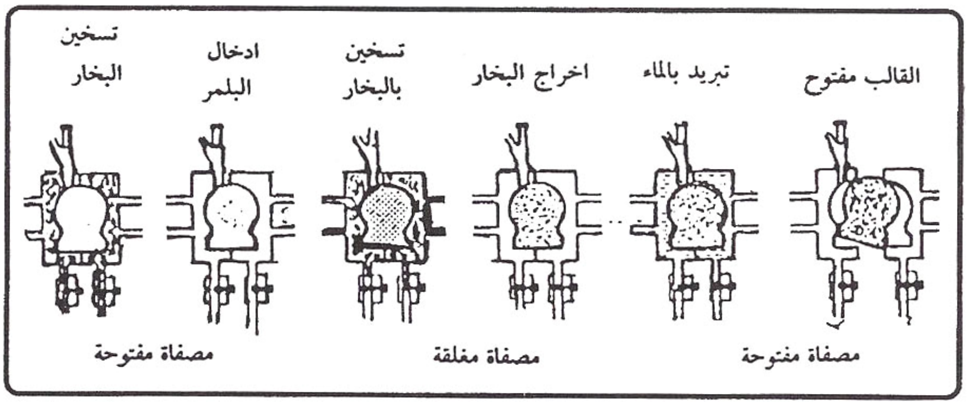
ويتم تشكيل البولي ستيرين الرغوي على مرحلتين :

المرحلة الأولى : يتم فيه نفخ الحبيبات إلى درجة الكثافة المطلوبة يتزايد بخار الماء والتقليب (وهي عملية تشبه عملية انتاج الفشار) (شكل ١٠).



شكل (١٠) : المرحلة الأولى لنفخ حبيبات البولي ستيرين الرغوي

والمرحلة الثانية تتم فيها عملية صب الحبيبات بتسخينها من قالب الصب حيث تنصهر وتنتفخ وتلتصق مع بعضها وتأخذ شكل القالب (شكل ١١).



شكل (١١) : عملية التشكيل بالصب لحبيبات البولي ستيرين الرغوي (المرحلة الثانية).

سادساً : بلاستيك الأكريلك Acrylic Plastics

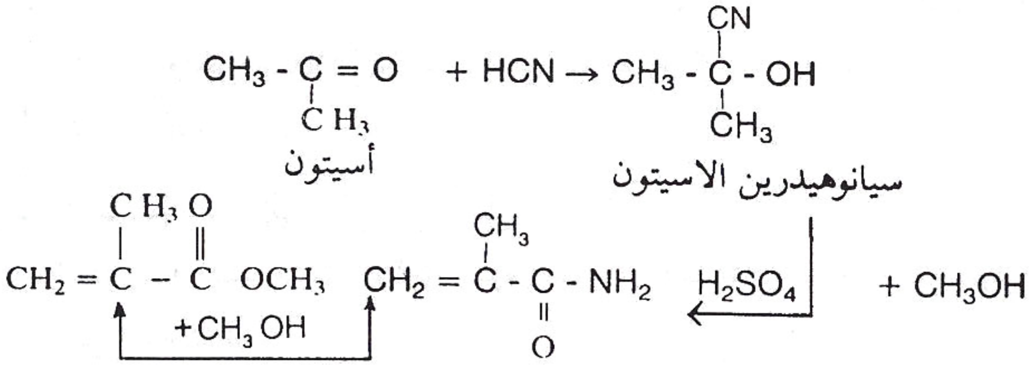
١) بلاستيك (الميثيل ميثا أكريلات)
Poly Methyl Methacrylate (PMMA)

وهذا البلاستيك يعتبر أكثر أنواع البلاستيك شفافية وليس له أي لون وله درجة انصهار عالية كما أن له مقاومة كبيرة للصدمات ودرجة عالية من مقاومة الطقس الخارجي عن البولي ستيرين ويمكن تشكيله في أشكال عدة منها شكل النابيب والألواح المصبوبة والقضبان كما يمكن تشكيله بالبثق أو بالحقن.

المونومر : ميثيل ميثا أكريلات (MMA)

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_2 = & C & - CH_3 \\ & | & \\ & COOCH_3 & \end{array}$$

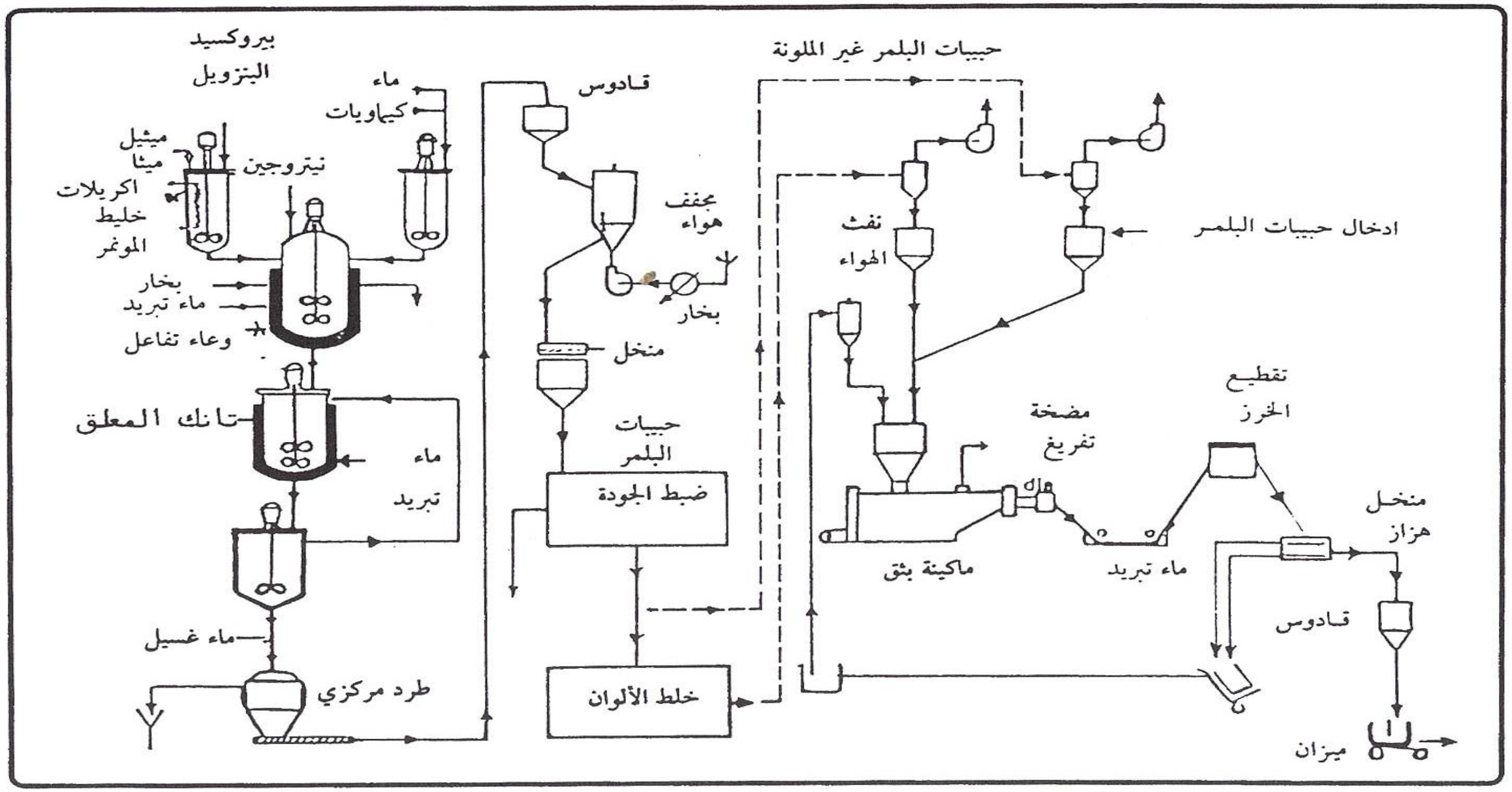
ويحضر هذا المونومر من تسخين سيانو هيدرين الأسيتون (الذي يحضر من حمض الهيدروسيانيك والأسيتون) مع حمض الكبريتيك المركز. والمنتج لا يفصل ولكن يترك لاستمرار تفاعله مع الكحول الميثيلي لتكوين الميثيل أكريلات مباشرة.



أجراء البلمرة :

تتم البلمرة بنظام بلمرة المونومر الخالص (Bulk) أو بنظام بلمرة المعلق (suspension) والبوليمر الناتج يمكن استخدامه في عمليات التشكل بالبثق أو بالحقن. (أنظر العملية الصناعية شكل ١٢).

ولكن من أجل إنتاج (ألواح زجاجية) أو أنابيب فإن البلمرة تتم بطريقة المونومر الخالص في القالب المطلوب (السبك) وتبدأ هذه البلمرة بصب محلول غليظ القوام من بوليمر باديء. وهذه الطريقة الأخيرة تمثل عملية بلمرة (bulk) ولكن تتميز بسهولة التخلص من حرارة التفاعل.



شكل (١٢) : إنتاج بوليمر الميثيل ميثا أكريلات بنظام بلمرة المعلق

خواص بوليمر البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA)

- بوليمر خطي يلين بالحرارة له شكل تركيبي فراغي منتظم يصل إلى حدود (% 75 – 70) من نوع السنديوتاكتيك (syndiotactic) ولكن بسبب وجود تفرعات جانبية كبيرة نوعاً ($-OOCH_3$) فإن البوليمر لا يتبلور ولذلك فهو بوليمر غير متبلور.
- يقاوم بدرجة عالية القلويات بعكس بوليمر البولي حمض الأكريلك الذي يتكسر ويتحلل بالقلويات إلى المونومرات تقريباً.
- أهم صفة من صفات (PMMA) هو شفافيته وعدم وجود أي لون له ولذلك يستخدم كبديل للزجاج وبالإضافة فإن له درجة مقاومة كبيرة للتأثيرات الجوية ولذلك يستخدم هذا البلاستيك في النوافذ والإشارات الضوئية وخلافه. ولكن (PMMA) أضعف من الزجاج كثيراً بالنسبة لمقاومة الاحتكاك والخدش.
- قوة الشد له تصل إلى (10,000) رطل على البوصة المربعة.
- قوة مقاومته للصدمات تساوي قوة مقاومة بوليمرات البولي ستيرين المختلطة للصدمات.
- درجة التحول الحراري حوالي ($90\ ^{o}C$).
- صفات العزل الكهربي جيدة ولكنها ليست ممتازة.
- يتشكل بسهولة ومقاوم للتشقق.

التطبيقات الصناعية لبولي ميثيل ميثا أكريلات

- يستخدم في الإشارات الضوئية (في السيارات مثلاً) وفي العدسات وهذا الإستخدام يستهلك أكثر من (50 %) من إنتاج البوليمر التجاري.
- يستخدم في صناعة أيدي الفرش وفي صناعة الأحجار الكريمة المقلدة.
- له استعمال رئيسي آخر هو الاستعمال في عمليات الصب والسبك في شكل ألواح تشبه ألواح الزجاج ومنها زجاج البليكس (plexiglass) وزجاج الليوسيت (lucite) المستخدمة في أغراض البناء والتشييد.

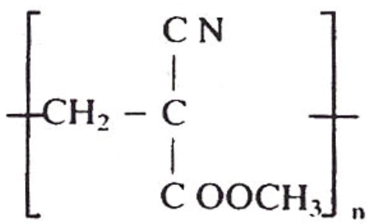
بلاستيكات أخرى من بلمرة الأكريلك تستخدم تجارياً

ب) بولي إيثيل سيانو أكريلات

Polyethyl Cyano Acrylate

وينتج هذا البلاستيك من بلمرة المونومر (ethyl cyano acrylate) ويستخدم هذا البوليمر في صناعة اللواصق الحديثة لأنه يعطي فيلماً في منتهى القوة. وتتم عملية بلمرته في وجود قاعدة خفيفة حتى في وجود الماء وبذلك تتبع بلمرة هذا المونومر إلى البلمرة بالأنيونات.

ويكفي في حالة استخدام هذا البوليمر في اللصق دهان السطحين المطلوب لصقها بالمونومر وفي وجود قاعدة خفيفة تتم البلمرة ويجذب فيلم البوليمر الناتج السطحين بقوة تماسكه الكبيرة وكما يتم اللصق جزئياً ببعض قوى الجذب الثانوية.



سابعًا : بلاستيكات أسيتات البولي فينيل
Poly Vinyl Acetate

يحضر هذا البوليمر من مونومر الفينيل أسيتات

$$CH_2 = CH\text{-}O\text{-}OC\text{-}CH_3$$

ويحضر هذا المونومر من إضافة حمض الخليك إلى الأسيتيلين :

$$CH \equiv CH + CH_3 - COOH \longrightarrow CH_3 - COO - CH = CH_2$$

ويمكن أن يجري هذا التفاعل في الحالة الغازية أو الحالة الصلبة.

الطريقة الصناعية للبلمرة :

يمكن بلمرة الفينيل أسيتات بثلاث طرق :

أ) طريقة بلمرة المونومر الخالص (Bulk) :

بلمرة مونومر الفينيل أسيتات بطريقة المونومر الخالص تعتبر صعبة جداً لأنه من الصعب جداً التحكم في الوصول بالتفاعل إلى نسبة تحول عالية وكذلك فإن صفات البوليمر تكون غير جيدة نظراً لوجود تفرعات كبيرة في هذه الحالة على سلسلة البوليمر الناتج.

ب) طريقة البلمرة بنظام بلمرة المعلق Suspension

وفي هذه الطريقة يجب إضافة مواد معينة إلى خليط البلمرة حتى يمكنها تغليف حبيبات البوليمر الناتج وتمنع التصاقها ببعض مثل استخدام المواد المنشطة للسطح والمثبتة للمعلق.

ج) طريقة البلمرة بنظام المستحلب Emulsion

هذه الطريقة وجد أنها أنسب طريقة لإنتاج البولي فينيل أسيتات في الصناعة وهي الطريقة المتبعة حالياً لإنتاج معظم البولي فينيل أسيتات المتاح تجارياً والبوليمر الناتج يستخدم في صورة المستحلب في كثير من الإستخدامات وبدون أن يفصل البوليمر الصلب.

صفات بوليمر بولي فينيل أسيتات

- البوليمر غير متبلور حيث أن تركيبه في الفراغ من النوع العشوائي.
- درجة الزجاج له حوالي (28 ºC) وهي تقريباً أعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة. وبالرغم من أن البوليمر صلب وثابت عند درجة حرارة الغرفة إلا أنه يصبح لزجاً وطرياً عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة.

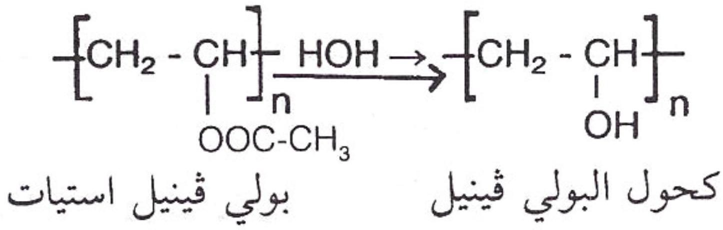
- البوليمر ذو الوزن الجزيئي الصغير يكون هشاً ولكنه يصبح ليناً وطرياً عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة حرارة الغرفة.
- البوليمر ذو الوزن الجزيئي الصغير يكون هشاً ولكنه يصبح ليناً وطرياً عند تعرضه لعملية العجن ولذلك فإن مثل هذا البوليمر يستخدم في إنتاج اللبان (chewing gum).
- البوليمر لا يتحلل بالإماهة في المحلول المتعادل ولكنه يتحلل في المحاليل الحمضية أو القاعدية.

الإستخدامات الصناعية

- هذا البوليمر يستخدم بصورة شائعة وهو في صورة المستحلب الذي ينتج من بلمرته بطريقة البلمرة بالمستحلب. ويستخدم في عما اللواصق (للصق الخشب مع الفورمايكا والجلود وخلافه) وكذلك يستعمل في صناعة البويات المستحلبة (اللاتكس) (latex paints).
- يستخدم بوليمر البولي فينيل أسيتات في إنتاج بوليمرين آخرين هامين هما :

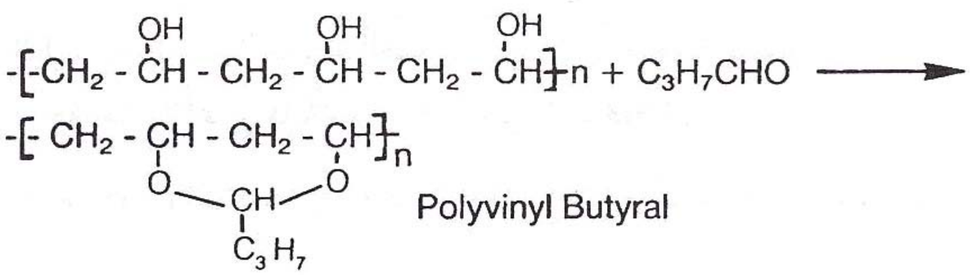
١) **بوليمر البولي فينيل كحول** (polyviny alcohol) وينتج بعمل الإماهة (أو تصبن البوليمر) والبوليمر المنتج له قابلية

للذوبان في الماء. سوف تذكر تفاصيل هذا البوليمر فـي الفقـرة " ثامناً".



ويستخدم هذا البوليمر في عمليات النسيج (كمادة تبويش) للألياف الصـناعية وكـذلك يمكـن إنتاجـه فـي صـورة أليـاف صـناعية (خيوط).

٢) **بـولي فينيـل أسـيتال** (polyvinyl acetal) وهـذا البـوليمر يحضر من بوليمر البولي فينيل الكحول بتكثيفه مع ألدهيد (مثل البيوتير الدهيد).



ويحضر بوليمر البولي فينيل البيوتيرال من محلول مـائي للبـولي فينيل الكحول ويضاف له مركب البيوتير الدهيد والعامل الحفـاز (حمض الكبريتيك) حيث يترسب بـوليمر البـولي فينيـل بيـوتيرال من المحلول المائي.

ويستخدم البولي فينيل بيوتيرال في صناعة زجاج الأمان (safety glass) المستخدم في السيارات. وقد كان يستخدم سابقاً في إنتاج زجاج الأمان بوليمر نترات السليلوز (cellulose nitrate) (الباغة) ولكن كانت له درجة مقاومة ضعيفة ضد الأحوال الجوية واستبدل ببوليمر أسيتات السليلوز عام ١٩٣٥م ثم استبدل الأخير ببوليمر البولي فينيل بيوتيرال عام ١٩٤٠ م.

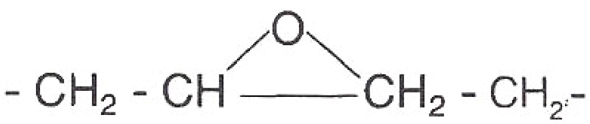
وبوليمر البولي فينيل بيوتيرال يتميز بأن درجة التصاقه بالزجاج عالية جداً وللفيلم المنتج منه درجة متانة عالية جداً وشفافية ودرجة مقاومة لضوء الشمس.

طريقة استخدام بوليمر البولي فينيل بيوتيرال في صناعة زجاج الأمان

يخلط البوليمر مع ملدن (plasticizer) (مثل الداي بيوتيل سيباكات (dibutyl sebacate) بنسبة (% 45 – 40) بالوزن في وجود مذيب مثل الإيثانول لعمل كتل بلاستيكية وهذه الكتلة تنبثق على شكل لوح رقيق في محلول ملحي حيث ينفصل المذيب ويترك اللوح الرقيق ثم ينشر على اللوح بيكربونات الصوديوم أومسحوق التلك ثم يطوى اللوح ويخزن لحين استعماله. وعند الإستخدام ينظف اللوح من المساحيق ويفرش بين لوحي الزجاج عند حرارة منخفضة ثم يوضع في أوتوكلاف (autoclave) (وعاء التفاعل) عند درجة حرارة عالية وضغط لإتمام عملية اللصق.

ثامناً : بلاستيك البولي فينيل الكحول (بولـيمر كحـول البولي فينيل) Polyvinyl Alcohol

يحضر هذا البوليمر كما أسلفنا من تصبين بوليمر البولي فينيل أسيتات لأنه ليس هناك مونومر ثابت التركيب من الفينيل الكحول حيث أن الأخير دائماً يتحول إلى الأسيتالدهيد وتحضير البوليمر بالإماهة بالقاعدة أسرع من الإماهة بالحمض وكما أن استخدام الحمض في الإماهة يعطي نتيجة غير مرغوبة لأنه يعطي مركبات إيثر :



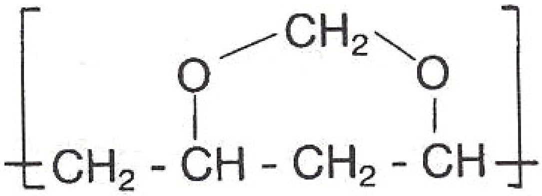
وتتم الإماهة بواسطة إذابة البولي فينيل أسيتات في الكحول ثم إضافة العامل المساعد والتسخين وترسب البولي فينيل الكحول من الوسط الكحولي.

صفات بوليمر كحول البولي فينيل

- بوليمر غير متبلور ولكن يمكن تحوله إلى بوليمر متبلور عن طريقة عملية السحب (drawing).
- البوليمر لا يلين بالحرارة – ولكن يتكسر ويفقد الماء عند درجات حرارة أعلى من درجة (150 ºC) ويمكن أن تبقى الرابطة المزدوجة التي نتجت من فقدان الماء في البوليمر مما يجعل لون البوليمر داكناً نتيجة للرنين الإلكتروني بين الروابط المزدوجة.
- البوليمر يذوب ببطء في الماء البارد ولكنه يذوب بدرجة أعلى في الماء الساخن ويذوب تماماً عند درجة (90 ºC). وإضافة أي آثار من حمض يساعد على تكوين روابط عرضية تجعل من البوليمر مادة غير ذائبة.
- يمكن تحويل البولي فينيل الكحول إلى بولي فينيل أسيتات بتفاعله مع أنهيدريد حمض الخليك.

التطبيقات الصناعية

- نظراً لأن البوليمر يذوب في الماء فإنه يستخدم كمادة تزيد من درجة لزوجة المواد المعلقة أو المستحلبة (مادة مثخنة) وفي عملية تبويش الخيوط بدلاً من النشأ.
- يستخدم وينتج في صورة خيوط صناعية بعد تحويل البوليمر إلى مادة لا تذوب في الماء وذلك بتفاعله مع الفورمالدهيد ويصير تركيب البوليمر كالآتي :



والخيوط الصناعية من البولي فينيل الكحول تقترب من الخيوط القطنية في صفات امتصاص الرطوبة حيث أنها تمتص حوالي (30 %) ويمكن غسلها كما أن ملمسها مثل ملمس الصوف.

تاسعاً : بلاستيك كلوريد البولي فينيل
Polyvinyl Chloride (PVC)

يحضر من بلمرة المونومر : كلوريد الفينيل $(CH_2 = CH\text{-}Cl)$ وهو غاز درجة غليانه عند درجة حرارة $(-\ 14\ ^{o}C)$ ويحضر من الإيثيلين في خطوتين :

$$CH_2 = CH_2 + HCL + O_2 \rightarrow \underset{CL}{CH_2} - \underset{CL}{CH_2} \rightarrow$$

$$CH_2 = CH\ CL + HCl$$

الطرق الصناعية للبلمرة

الطريقة الأكثر شيوعاً لبلمرة كلوريد الفينيل هي طريقة بلمرة المعلق(suspension). والبوليمر المنتج بهذه الطريقة هو الذي يستخدم في عمليات التشكيل بالصب والبثق والمكواة. وكذلك ينتج البوليمر بواسطة نظام المستحلب ويستخدم البوليمر الناتج في تحضير البلاستوسول والأورجانوسول (plastisol and organosol). وكذلك يمكن بلمرة كلوريد الفينيل بنظام بلمرة المحلول أو بلمرة المونومر الخالص.

الصفات التركيبية والخواص

- البوليمر يكون جزئياً من نوع السنديوتاكتيك ودرجة تبلوره منخفضة جداً نتيجة لوجود تفرعات طويلة على جانبي السلسلة كما يميل البوليمر لتكوين مركبات متجمعة في المحلول.
- البوليمر غير ثابت عند درجات الحرارة العالية وكذلك عند تعرضه للضوء والحرارة تنزع ذرة كلور يصحبها ذرة هيدروجين ويخرج حمض (HCl) ويمكن أن يتم التكسير هذا بتأثير الضوء (الأشعة فوق البنفسجية).

ولذلك يضاف للبوليمر عند تشكيله مواد مثبتة مثل أملاح الرصاص أو أملاح الباريوم أو القصدير أو الكادميوم والأكسيدات والهيدروكسيدات للأحماض العضوية. وقد يستخدم بعض المواد التي تمتص (HCl) ولكن التفاعل ليس تفاعلاً مستمراً بطريقة أوتوماتيكية.

- عند إنتاج البولي فينيل كلوريد بدون اختلاطه بالمواد الملدنة يكون في صورة جامدة. وقد يخلط مع البوليمرات الأخرى لزيادة خواصه مثل بوليمرات الأبوكسي أو بوليمرات (PMMA, ABS) وقد يضاف إليها المواد المالئة مثل ألياف الصوف الزجاجي.

- البوليمر المختلط يذوب أكثر ويمكن تشكيله بطريقة أسهل فمثلاً اختلاط المونومر بـ (٥ – ٤٠ % أسيتات الفينيل) يزيد من درجة ثبات البوليمر ضد التحليل. كما يمكن أن تتم البلمرة المختلطة مع كلوريد الفينيلين والبولمر المختلط الناتج له قوة شد أعلى من البوليمر الخالص.
- معظم إنتاج بوليمر (PVC) في صورة البوليمر المتلدن (المخلوط) مع المواد الملدنة مثل : تراي كريسيل فوسفات (tricresyl phosphate) أو داي بيوتيل فيثالات أو تراي أوكثيل فوسفات. وتضاف المادة الملدنة إلى البوليمر وتخلط على التسخين.

كما يمكن عمل تحضيرات صناعية هامة من البوليمر المحضر في المستحلب تستخدم كثيراً في عمليات التشكيل وذلك بخلط المستحلب مع المواد الملدنة لإنتاج البلاستوسول أو خلط "البلاستوسول" مع مذيب عضوي لإعطاء "الأورجانوسول". (ويمكن إضافة مكونات أخرى للبلاستوسول والأورجانوسول تشمل مواد التثبيت والمواد المالئة والمواد الملونة والمواد المنشطة للسطح ويمكن كذلك إضافة مواد نافخة. ويجب ملاحظة أن البوليمر لا يذوب في المذيب العضوي المضاف (في حالة الأورجانوسول) ولكن تكون له صفات الإنتشار فيه. وعند

تسخين هذه التحضيرات في عمليات التشكيل ينصهر البوليمر (وعند تبخير المذيب في الأورجانوسول) وتعطي الشكل النهائي للأداة البلاستيكية المصبوبة.

الإستخدامات الصناعية لبلاستيك كلوريد البولي فينيل

- ثلث كلوريد البولي فينيل المنتج يستخدم في التشكيل بالمكواة (calendering) لتكوين الجلد الصناعي وإنتاج أرضيات الفينيل أو في صورة فيلم أو مسطحات وهذه البوليمرات تكون ملدنة بحوالي (% 30 – 20) من (داي أوكتيل فيثالات) مثل ستائر الحمام أو بالطو المطر وخلافه.
- ثلث آخر من البوليمر المنتج يستخدم في عمليات التشكيل بالبثق لتغليف الأسلاك الكهربية والكابلات الكهربية. والخلطة المناسبة تحتوي على البوليمر + ٣٠% مادة ملدنة + ٥ % مادة مثبتة + آثار من مواد ملونة ومواد مالئة. وهذه المواد التي تنتج غير قابلة للاحتراق إذا أضفنا مركبات الفوسفات كمواد ملدنة. وتنبثق خلطة البوليمر مباشرة حول السلك أو الكيبل عند درجة حرارة (180 ºC).
- يستخدم بوليمر PVC بنسبة كبيرة في إنتاج الأقمشة.
- يستخدم في عمليات إنتاج الأرضيات الفينيل وتحضر من فرش البلاستوسول على قاعدة ورقية.

- يستخدم كذلك في عمليات التشكل بالصب في عمل اسطوانات الجرامافون وذلك من صب البولي فينيل غير الملدن.

عاشراً : بوليمرات الفلوروكربون Fluorocarbon

بلاستيك البولي تترافلور إيثيلين (التفلون) (Teflon)

(Polytetrafluoro Ethylene)

المونومر

يحضر من غاز تترافلورو إيثيلين ($CF_2 = CF_2$) وهو غاز غير سام يغلي عند درجة حرارة (- 76 ºC) ويمكن إنتاجه من التحلل الحراري لمركب الكلورو داي فلورو ميثان.

البلمرة

أكتشف أول بوليمر عام ١٩٦٢م (داخل أنابيب مرور غاز تترافلورو إيثيلين كمسحوق أبيض يسد الأنابيب) ويمكن بلمرة المونومر بواسطة الشقوق الحرة عند درجات الحرارة العالية كما يمكن استخدام المواد المؤكسدة المختزلة مع فوق أكسيد الهيدروجين (نظام الأكسدة والإختزال).

الصفات التركيبية

- له درجة تبلور عالية جداً والتفرعات غير موجودة على جانبي السلسلة من جزيء البوليمر له تركيب منتظم وهو بوليمر خطي التركيب يصل درجة التبلور فيه من

(% 98 – 93) (يعزى ذلك إلى صغر حجم ذرة الفلور الجانبية).

- درجة انصهاره عالية جداً وتصل إلى (237 ºC) وكثافته تصل إلى ($2.3\ g/cm^3$) ولزوجة البوليمر المنصهر عالية والمصهور لا يسيل بسهولة.
- يتحلل بالحرارة عند درجات الحرارة العالية وتحت النيتروجين ويتكسر البوليمر إلى المونومر.
- له درجة عالية لمقاومة الكيماويات ولمذيبات العضوية.
- المواد الكيميائية التي تؤثر فيه هي الفلزات القلوية المنصهرة أو الذائبة في سائل النشادر وينتج عن ذلك ذرة الفلور من البوليمر.
- لا يتأثر البوليمر بالماء الساخن وبخاره عند درجة (250 ºC) ولو تعرض له لمدة شهر.
- البوليمر له ملمس شمعي وله صفات عزل كهربي كبيرة.

عمليات التشكيل في الصناعة

نظراً لأن بوليمر البولي تترافلورو إيثيلين لا يذوب في أي مذيب عضوي ولا يسيل عند انصهاره بسهولة فإن له طريقة خاصة للتشكيل ولا تناسبه الطرق العادية للتشكيل لأنواع البوليمرات الأخرى وهذه الطريقة تعتمد على الضغط على البوليمر (وهو

في صورة حبيبات أو مسحوق) (بضغط ٢٠٠٠ رطل على البوصة المربعة) عند درجة حرارة الغرفة لتكوين الشكل النهائي المطلوب بصورة منتظمة. وكذلك يمكن التشكيل بالضغط في المكواة وبعدها يمر على فرن لتسخينه لدرجة الحرارة العالية ليثبت شكله في صورة الألواح المطلوبة.

والبوليمر التجاري يتاح في صورة منتشر مائي (aqueous dispersion) يصل حجم الحبيبات فيه إلى ٠.٢ ميللي ميكرون ويستخدم في التشكيل بالصب بالغمس.

التطبيقات الصناعية لبلاستيك البولي تترافلور إيثيلين (التفلون)

- يستخدم عندما تتطلب الحاجة إلى بلاستيك قوي متين وجامد ويتحمل درجة حرارة عالية وصفات عزل كهربية ممتازة ويستخدم كذلك لتغطية الأسلاك الكهربية والكيبلات الكهربية والدينموات والترانسات والملفات.
- يستخدم في صناعة الأوعية التي تستخدم لتعبئة الكيماويات مثل المضخات وحشو الصمامات وكذلك في تغطية (الرولمان بلي) الذي لا يحتاج إلى تشحيم.
- تبطين الصواني وأدوات المطبخ لخواص عدم لصق الطعام

- يســتخدم كأليــاف صــناعية فــي إنتــاج الأحزمــة والفلاتــر للمضخات.

أحد عشر : بلاستيك البولي يوريثان Polyurethane

هـذا البـوليمر ينـتج مـن بلمـرة مركـب ثنـائي أيزوسـيانات (diisocynate) مـــع مركــــب إيثيلــــين جليكــــول (ethylene glycol).

$$ONC - R - NCO + HO - \bar{R} - OH \rightarrow \left[OCONH - R - NH - COO - \bar{R} - O \right]$$

ويلاحـظ أن سلسـلة البـوليمر تحتـوي علـى الوحـدة التركيبيـة المتكررة (-NH-C-O-). والبولي يوريثان يعتبر بوليمر إضـافة ولكن تـتم عملية بلمرتـه ببلمرة النمو التدريجي. **وهذا البـوليمر يمكن استخدامه صناعياً في خمس استخدامات :**

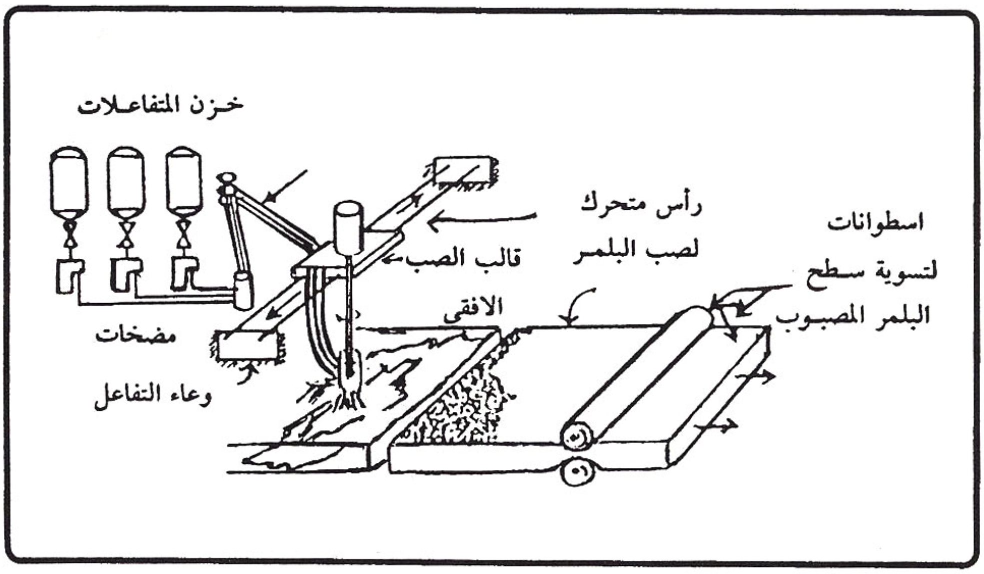
١) مواد رغوية (إسفنج صناعي).

٢) ألياف صناعية (خيوط).

٣) مادة مطاطية.

٤) مواد تغطية.

٥) جلد صناعي.



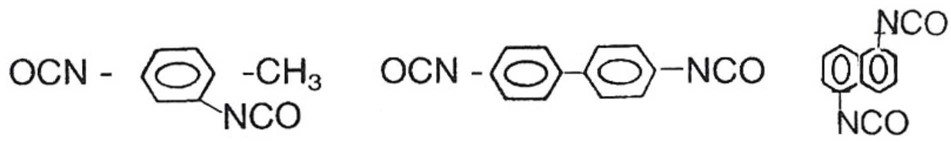
شكل (١٣) : العملية المستمرة لإنتاج البولي يوريثان الرغوي

١) استخدامه كمواد رغوية (Foamed Rubber) وكمادة مطاطية :

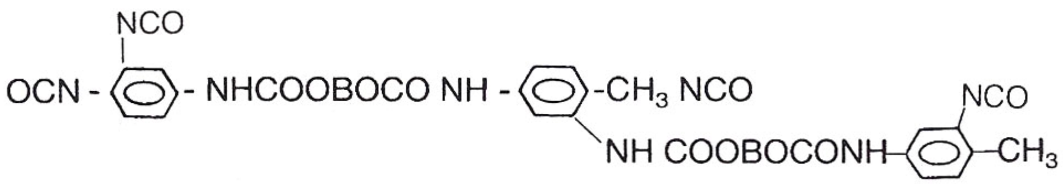
ويمكن أن يكون في صورة رخوة أو صورة جامدة يعتمد على نوع وعدد الوصلات الجانبية ويحضر كالآتي :

أ) تحضر مادة متوسطة من البوليمر (بوليمر له وزن جزيئي منخفض من ١٠٠٠ – ٢٠٠٠) وتكون له مجموعات هيدروكسيلية على طرفي سلسلة البوليمر. ويمكن أن يكون هذا البوليمر عبارة عن بوليمر بولي أستر يتكون من تفاعل مونومر إيثيلين جليكول مع حمض الأديبيك. أو يمكن أن يكون بولي إيثر أو خليط من البولي أستر وبولي أميد.

ب) هذا البوليمر المتوسط (يرمز لها بالرمز B) يترك ليتفاعل مع مونومر داي أيزوسيانات لتعطي بوليمر في مرحلة أولية (prepolymer). (ومونومر الداي أيزوسيانات المستخدم يكون إما (٢، ٤) طوليو داي أيزوسيانات أو (٤، ٤) بنزيدين داي أيزوسيانات أو (١، ٥) نافثالين داي أيزوسيانات) وهي على الترتيب (من الشمل إلى اليمين) :



وباستخدام مونومر ٢، ٤ طوليو داي أيزوسيانات يمكن تمثيل البوليمر الناتج من تفاعل مع البوليمر المتوسط (B) كالآتي :



ج) ويسوى البوليمر الناتج في المرحلة الأولية من خلال عملية فلكنة خلال مجموعات الأيزوسيانات بتفاعلها مع جليكول أو داي أمين أو حمض ثنائي أو كجول أميني. وإذا استخدم الماء فإن غاز ثاني أكسيد الكربون ينتج من تفاعل الماء مع مجموعة

(-NCO) خلال عمليات تكوين الروابط العرضية ويتسبب هذا الغاز في نفخ البوليمر وإنتاج المادة الرغوية.

$$R\text{-}NCO + H_2O \longrightarrow R\text{-}NH_2 + CO_2$$

(يمكن استخدام مذيب عضوي وتبخيره في البوليمر لإنتاج الرغوة بدلاً من ثاني أكسيد الكربون).

يتميز البولي يوريثان الصناعي بدرجة عالية من مقاومة الاحتكاك أو الصلابة مع درجة عالية من المطاطي ودرجة عالية من مقاومة الزيوت والشحوم والمذيبات العضوية ويستخدم في صناعة النعال والكعوب (الكعب) والأحذية الحديثة وفي كل أغراض التنجيد وبديل للإسفنج الطبيعي.

الألياف الصناعية Synthetic Fibers

وينتج البوليمر في صورة خيوط لإنتاج خيوط مطاطة تستخدم في نسيج المايوهات (ألبسة الاستحمام) وقد حلت محل خيوط المطاط العادي في هذا المجال وتعرف باسم خيوط (سباندكس) (spandex).

٢) مواد التغطية Coating Materials

يستخدم في تغطية أرضيات وادي المراقص والملاعب وذلك لمقاومة البولي يوريثان العالية للاحتكاك. كما يستخدم في عمل دبابيس لعبة البولنج وفي تغطية قضبان المغناطيس التي تستخدم في التقليب الكيميائي (magnetic stirrers). كما يدخل في الإستخدامات البحرية والملاحة نظراً لشدة مقاومته للعوامل الجوية.

٤) الجلد الصناعي (البورماريكس) Poromerics

يستخدم البولي يوريثان في صورة تركيبه تتكون من طبقتين وتعطي شكل الجلد الطبيعي ويستخدم في صناعة الأحذية الغالية الثمن العالية الجودة ويتكون هذا الجلد الصناعي من طبقة أساسية وسطى تغطي من جهتها بشبكة (غير منسوجة) من ألياف التفلون ثم يغلف الجلد المحضر بالبولي يوريثان المسامي. ويخرم الجلد بالإبر الدقيقة لإيجاد منافذ للتهوية ثم تغلف بعد ذلك بطبقة ثانية من البولي يوريثان المسامي مخلوطاً معه نسبة بسيطة من كلوريد البولي فينيل. وفي بعض الأحيان تضاف طبقة من نسيج بين طبقة التغطية النهائية والطبقة الأساسية.

إثنا عشر : بلاستيك البولي كربونات Polycarbonate

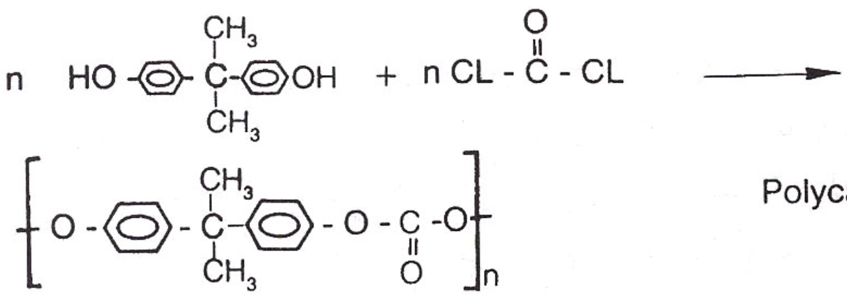
يتميز هذا البوليمر بوجود المجموعة التركيبية المتكررة :

$$(-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-)$$

وأهم أنواعه يحضر من تفاعل الفوسجين (phosgene)

$$(CL-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CL)$$

مع مركب بس فينول (bis phenol) (٤، ٤- داي هيدروكسي داي فينيل ٢،٢- بروبان).



Polycarbonate

الصفات التركيبية لبوليمر (بولي كربونات)

- يتميز هذا البوليمر بدرجة عالية من التبلور مثل بوليمر النايلون (بولي أميد) والبولي إيثر وهو يلين بالحرارة وله صفات ميكانيكية وهندسية ممتازة.
- له درجة تحمل عالية ضد الصدمات حتى عند درجات الحرارة المنخفضة.
- له درجة مقاومة للحرارة حتى (140 ºC) وينطفئ من نفسه إذا ما اشتعل.
- البوليمر شفاف
- له درجة ثبات عالية ضد الأكسدة وهو في الحالة المصهورة.
- يشكل بطريقة الصب بالحقن والبثق.

الاستخدامات الصناعية لبوليمر (بولي كربونات)

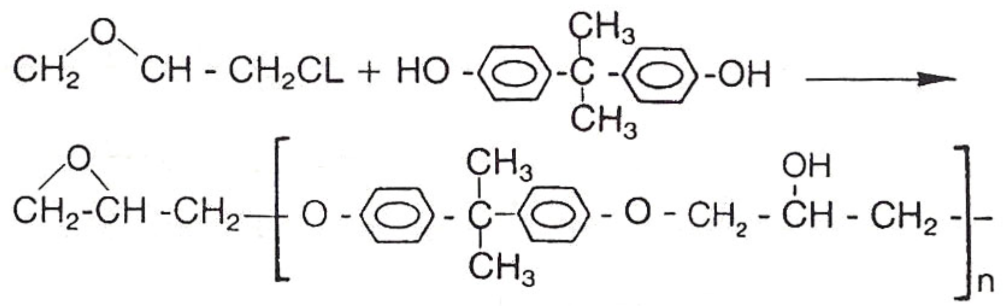
تصنع منه أجزاء التليفونات وأغلفة الماكينات المستخدمة في المكاتب وفي أدوات الأمان. ويستخدم كذلك في تشييد الأبنية الحديثة كأسقف أو جوانب شفافة.

ثالث عشر : راتنجات الإيبوكس Epoxy Resins

هذه الراتجات أساسها البولي إيثر والذي يتحول فيما بعد إلى شبكة في الثلاثة أبعاد بالوصلات العرضية. ويتبع اسمها من اسم المونومر الذي تحضر منه وهو (إبي كلوروهيدرين epichlorohydrin) حيث تتكون مجموعة الأبوكسيد قبل أن تتصل بوصلات عرضية مع بعضها.

التحضير

١) بتكثيف مركب إيبي كلوروهيدرين (epichlorohydrin) مع مركب بس فينول (bis phenol) ومع استعمال زيادة من الإبي كلوروهيدرين لترك مجموعة الإيبوكس على كل طرف من أطراف سلسلة البوليمر الناتج (يكون بوليمر له وزن جزيئي صغير لأنه يمثل مرحلة أولية).



وصفات البوليمر الناتج تعتمد على الوزن الجزيئي ويكون بذلك إما سئلاً أو مادة صلبة هشة.

يمكن بدلاً من التفاعل مع مركب بس فينول (A) استخدام سوائل بها مجموعات هيدروكسيل مثل الجليسرول أو الجليكول أو الهيدروكينون ولكن أنواع راتنجات الإيبوكس الموجودة تجارياً تحتوي على مونومر بس فينول A لأنه رخيص الثمن.

تكوين الشبكة في الثلاثة أبعاد بعمل التوصيلات العرضية

يتم تسوية البوليمر المنتج في المرحلة السابقة وذلك بتفاعله مع بعض المواد الأخرى المتنوعة تشمل الداي أمين، بولي أميد، بولي سلفيد، يوريا، فينول فورمالدهيد، الأحماض، أنهيدريد الأحماض خلال تفاعلات تكثيفية مع مجموعات حلقات الإيبوكسي الموجودة على طرفي سلسلة البوليمر الناتج في المرحلة الأولية.

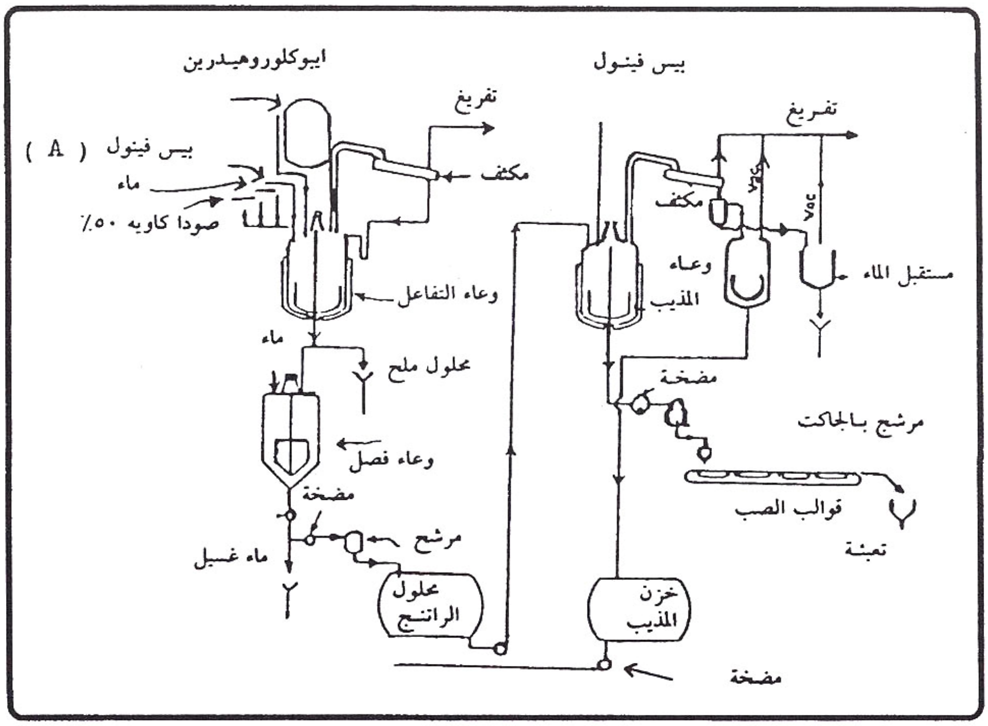
فمثلاً باستخدام الداي أمين فإن المجموعة تتسبب في فتح حلقة الإيبوكسيد على طرفي سلسلة البوليمر وتعطي وصلة بيتا هيدروكس أمينو يبين سلسلتين من سلاسل البوليمر.

$$-CH_2-CH-CH_2\,O + H_2N-R-NH_2 \rightarrow -CH_2-CH-CH_2-NH-R$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \quad HO-NH$$

والأحماض والأنهيدريدات تتفاعل مع مجموعات الهيدروكسيد الثانوية على طرفي سلسلة البوليمر. كما أن الفينول فورمالدهيد والداي أمين يمكن أن تتفاعل في عدة أساليب تشمل التكثيف مع مجموعة الميثيلول أو مع مجموعة الهيدروكسيل الثانوية للإيبوكسيد.

كما يمكن أن تتم عملية التسوية خلال عملية حفز بالكاتيونات باستخدام أحماض لويس مثل BF_3 حيث يتسبب في تكوين وصلات بولي إيثر بين مجموعات الإيبوكس. (العملية الصناعية أنظر



شكل (١٤) : إنتاج راتنج الإيبوكسي

الصفات والاستخدامات

- الإستخدام الرئيسي لهذه الراتنجات هو في التغطية والتي تعطي صفات جمود ومتانة مطاطية مقاومة للكيماويات مما لا يمكن الوصول عليه من أي بوليمر آخر.

- يمكن تشكيله بالصب أو بالتطبيق لإنتاج أدوات مقاومة من ألياف الزجاج والتي لها صفات ميكانيكية عالية مثل الأدوات يحصل عليها من البولي أستر غير المشبع والمقوي ولكن ثمنها أغلى من الأخيرة وهذا يحد من استخدامها.

- يستخدم كذلك في صناعة الأرضيات وتغطية الطرق السريعة.

- يستخدم كذلك في صناعة اللواصق وكمواد مثبتة لبلمرات الفينيل.

رابع عشر : الراتنجات التي تثبت بالحرارة

Thermosetting Resins

١) راتنجات الفينول

أ) بلمرة الفينول فورمالدهيد

Phenol Phormaldehyde

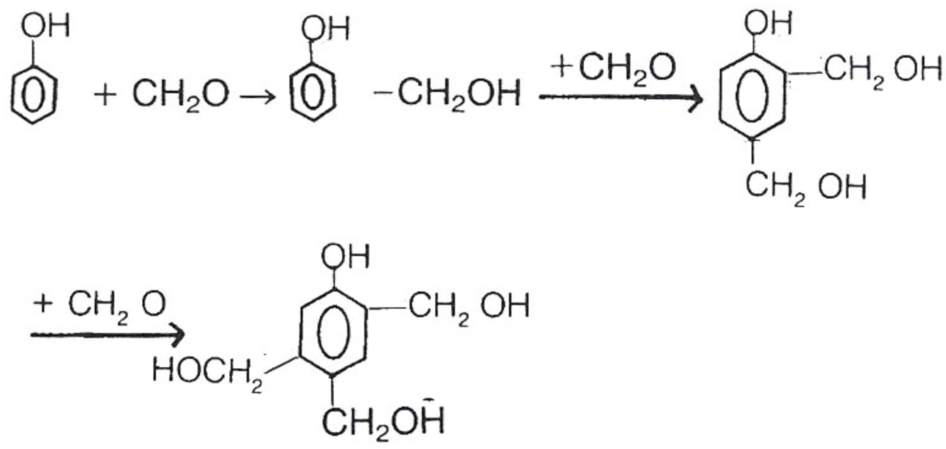
يعتبر هذا البوليمر من أقدم الراتجات المستخدمة تاريخياً ولا يسبقه في هذا المضمار إلا بوليمر نترات السليلوز.

تحضيرات البوليمر

يتفاعل الفينول مع الفورمالدهيد ليعطي مركبات تكثيفية والعامل الحفاز المستخدم هو إما حمض أو قاعدة. وطبيعة الراتنج المنتج تعتمد على نوع العامل الحفاز وعلى النسب الجزيئية بين المتفاعلين (الفينول والفورمالدهيد).

ويتم التفاعل على عدة خطوات وهي :

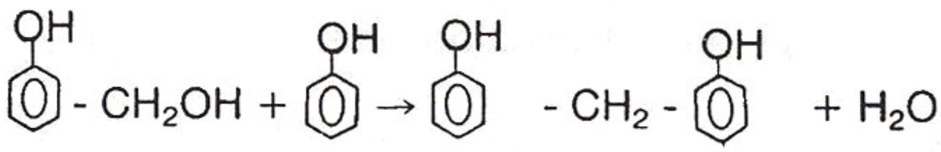
أ) تكوين الميثيلول وهي مركبات إضافية ويتم هذا في مكان الأورثو والبارا من حلقة البنزين في مركب الفينول.



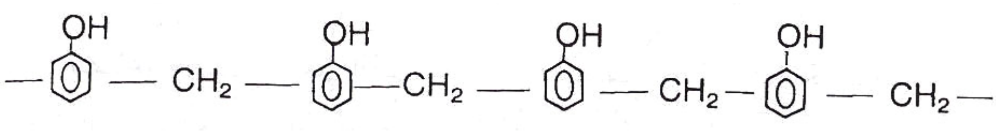
وهذه المنتجات التي تتكون تحت ظروف حامضية أو قلوية تعتبر المونومرات لعملية البلمرة التالية :

ب) تحضير النوفولاك Novolac

في وجود عامل مساعد(حمض) مع نسبة جزيئية من الفورمالدهيد إلى الفينول أقل من (١) فإن الميثيلول يتكثف مع الفينول أولاً لتكوين داي هيدروكسي فينيل ميثان.



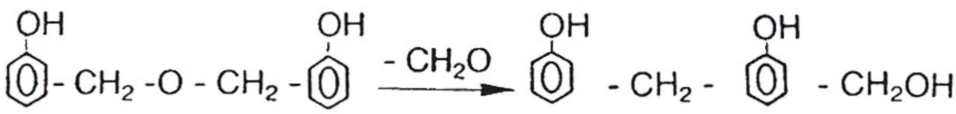
وعند استمرار التكثيف تتكون روابط الميثيلين بين حلقات البنزين وتعطي البوليمرات المعروفة باسم النوفولاك وهي بوليمرات خطية تلين بالحرارة.



وتحدث الوصلات عند أماكن أورثو أو بارا بطريقة عشوائية غير منتظمة. ويصل الوزن الجزيئي إلى أكثر من (1000) ويعبر عن حوالي (10) مجموعات ميثيل وهذه البوليمرات لا تتفاعل بعد ذلك بمفردها لتكوين الشبكة في ثلاثة اتجاهات. ولكي يتطلب ذلك إضافة مزيد من الفورمالدهيد كما يتضح في الخطوة التالية.

ج) تكوين الريسولات Resols

وهذه الخطوة تتم في وجود عوامل قلوية وإضافة كمية أخرى من الفورمالدهيد يحدث تحت هذه الظروف أن الميثيلول فينول يتكثف إما من خلال روابط ميثيلين أو روابط إيثر وفي الحالة الأخيرة فإنه يتكون نتيجة لفقد جزيء فورمالدهيد مع إنتاج رابطة ميثيلين.



ويلاحظ أن هذه البوليمرات مازالت تحتفظ بمجموعات الهيدروكسيل وهي تلين بالحرارة وتسمى ببوليمرات الريسول.

ويمكن تلخيص الأربعة خطوات لتكوين بوليمر الفينول فورمالدهيد كالآتي :

١) تفاعل إضافة لتكوين الميثيلول.

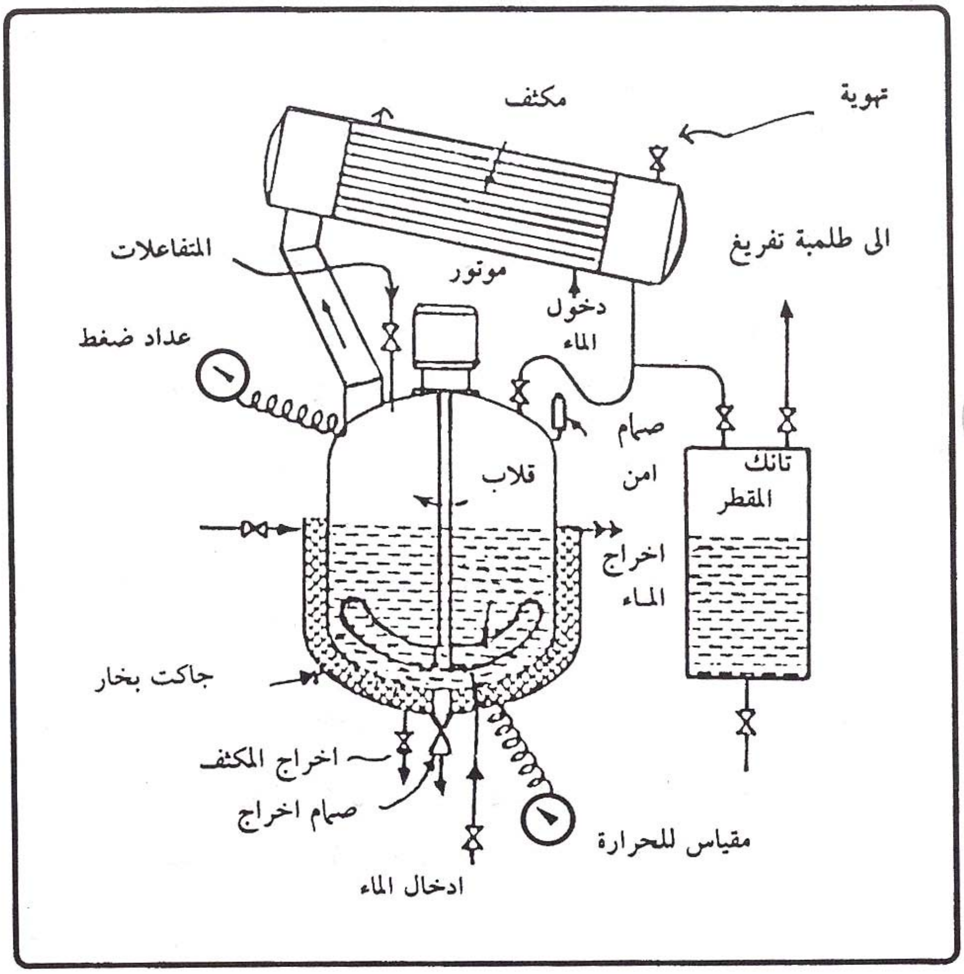
٢) تفاعل تكثيف الميثيلول وحلقة البنزين لتكوين روابط ميثيلين في وجود وسط حامضي وهي بوليمرات (النوفولاك).

٣) تفاعل تكثيف بين مجموعة ميثيلول ومجموعة ميثيلول لتكوين رابطة إيثر تحت ظروف قلوية.

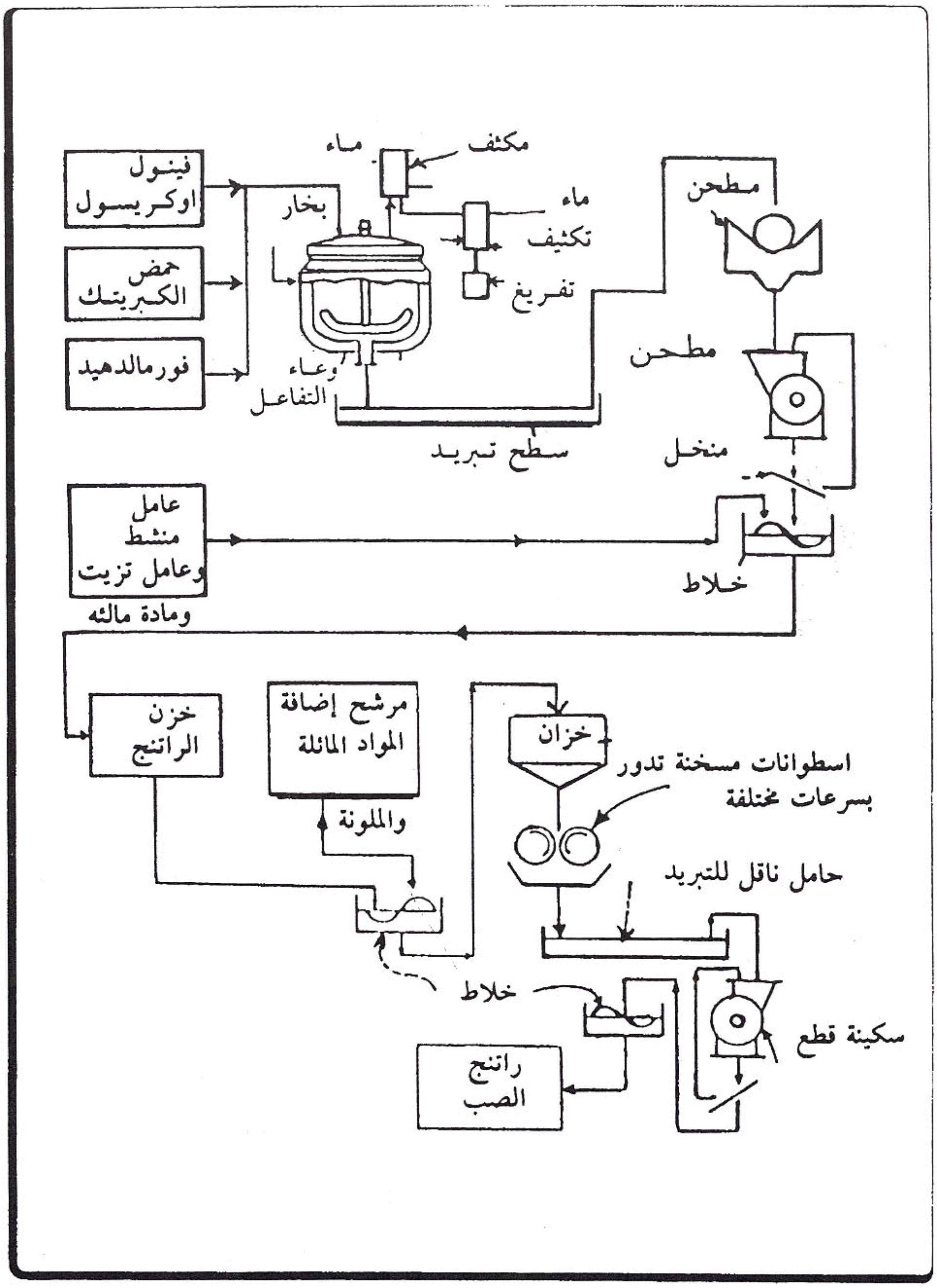
٤) تكسر رابطة الإيثر وفقد فورمالدهيد لتكوين وصلة (رابطة ميثيلين بين حلقات البنزين.

إنتاج الراتنج في الصناعة

يتكون من خلال تكوين النوفولاك والريسولات ويتم هذا في خطوة أو خطوتين (انظر شكل ١٥ و شكل ١٦).



شكل (١٥) : وعاء تفاعل الفينول فورمالدهيد



شكل (١٦) : خط إنتاج مسحوق راتنج الفينول فورمالدهيد الجاهز للصب

طريقة الخطوة الأولى :

توضع كل المتفاعلات (الفينول – الفورمالدهيد والعامل المساعد) في وعاء التفاعل وتكون النسبة الجزيئية للفورمالدهيد والفينول هي (١.٢٥ : ١) ويستخدم عامل مساعد قلوي لتكوين بوليمرات الريسولات.

طريقة الخطوتين :

الخطوة الأولى : يستخدم عامل مساعد حمضي لإنتاج النوفولاك من تفاعل الفينول والفورمالدهيد في وعاء التفاعل. ونسبة الفورمالدهيد إلى الفينول تكون (٠.٨ – ١). وباقي الفورمالدهيد يضاف في خطوة ثانية في صورة مركب هكسا ميثيلين تترا أمين (hexamethylene tetramine). وهذا المركب الأخير عند تسخينه يتكون الفورمالدهيد والنشادر اللازمين لإتمام تفاعل البلمرة لتكوين الريسولات.

$$\text{Hexamethylene Tetramine} \longrightarrow 6CH_2O + NH_3$$

وفي كل من الطريقتين فإن تفاعل تكوين النوفولاك أو الريسولات هو تفاعل طارد للحرارة ويحتاج إلى تبريد ويصحب

تكوين النوفولاك والريسولات زيادة ملحوظة في درجة اللزوجة ويتخلص من ماء التكثيف بالتفريغ Vacuum. والمنتج الذي يحصل عليه حتى نهاية تلك المرحلة يلين بالحرارة ويذوب في المذيبات العضوية (لأنها خطية التشكيل وليست شبكة في الثلاثة أبعاد) ويستخرج المنتج من وعاء التفاعل ويبرد ويطحن على شكل مسحوق ناعم. وهذه المرحلة من مراحل انتاج الراتنج النهائي بالمرحلة (A).

إنتاج الراتج النهائي

يضاف إلى المسحوق الناعم المنتج في المرحلة السابقة مواد إضافية أخرى لازمة مثل المواد الملدنة ويضاف كذلك كمية من الهكسا ميثيلين تترا أمين لإنتاج كمية إضافية من الفورمالدهيد لرفع النسبة الجزيئية للفورمالدهيد إلى الفينول إلى (١.٥ : ١) كما تضاف المواد الملونة المطلوبة ويفرش الخليط على أسطوانات ساخنة حيث يتم التفاعل إلى مرحلة تعرف بمرحلة (B) حيث أن البوليمر الناتج لا يذوب في المذيبات العضوية ولكنه لا يزال يتميز بأنه يلين بالحرارة والضغط. يبرد البوليمر المنتج ويقطع ويوضع في قالب الشغل النهائي (الصب بالضغط) حيث ينتج الراتنج النهائي والذي لا يلين بالحرارة حيث أن

تركيبه يكون في شكل الشبكة في الثلاثة اتجاهات. وهذه المرحلة تعرف بالمرحلة (C).

صفات واستخدام الراتنج

- يستخدم في عمليات الصب بالضغط إلى أشكال نهائية وكثيراً ما يستخدم الراتنج في إنتاج أوعية الراديو والتليفونات والأدوات المستخدمة في الميكانيكا – والراتنج له صفات ممتازة لمقاومة الحرارة والعزل الكهربي.
- كثيراً ما تستخدم المواد المالئة مثل نشارة الخشب وألياف القطن القصيرة والأسبستوس وألياف الزجاج لتحصين خواص البوليمر. وتستخدم هذه البوليمرات المحسنة في صناعة المقدمة المخروطية للصواريخ حيث أنه عند درجة الحرارة العالية الناتجة من الاحتكاك تنصهر مواد مثل السيراميك والمعادن الى راتنجات الفينول فورمالدهيد تتحول الى بوليمر من الكربون وبذلك يكون هذا البوليمر المتفحم طبقة عازلة حامية لمقدمة الصاروخ.

استخدامات أخرى لبولي فينول فورمالدهيد :

- يستخدم كمواد مبطنة أو مواد تغطية على أساس من الورق أو من الخشب ويحضر لذلك محلول بتركيز (% 15 – 10) من الراتنج الفينولي (المنتج في خطوة واحدة) في مذيب الكحول (مثل تكوين الورنيشات) وهذا المحلول يصب على خشب بعمل ألواح الفورمايكا المستخدمة في عمليات الديكور كما يستخدم في إنتاج كراسي تواليت الحمام وغيرها من الإستخدامات المنزلية.
- مادة لاصقة في كثير من الأغراض الصناعية مثل إنتاج تيلة الفرامل وتيلة الدبرياج وفي عمل ورق الصنفرة وقوالب صب السباكة.
- يستخدم في لصق ألواح خشب الأبلاكاج.
- يستخدم في إنتاج الراتنجات التي تبادل الأيونات (ion – exchange) وذلك بصلفنة حلقة البنزين وتكوين الملح الصوديومي.

٢) الراتنجات الأمينية Amino Resins

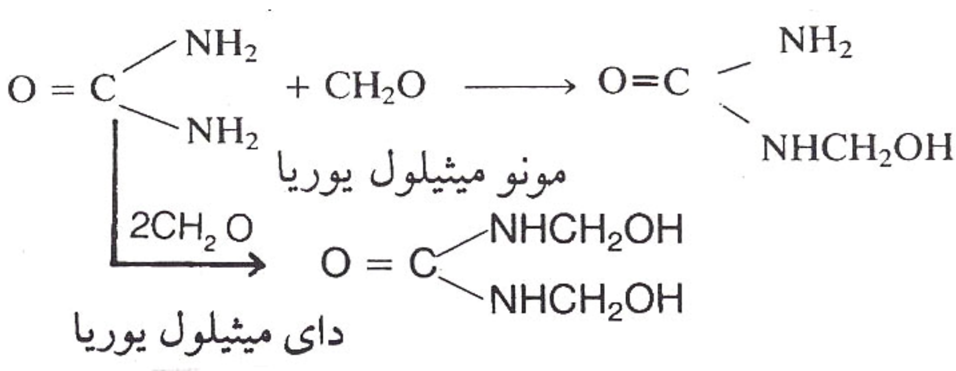
وأهم هذه الراتنجات الآتي :

١) بوليمر اليوريافورمالدهيد (urea formaldehyde)
٢) بـــــــــوليمر الميلامـــــــــين فورمالدهيـــــــــد (melamine formaldehyde).

والراتنج الثاني لـه صفات أحسن من الراتنج الأول ولكن سعره أغلى.

تحضير بوليمر اليوريا فورمالدهيد :

أ) خطوة تكوين مركب الميثايلول، ويتم هذا في وسط قلوي.



وتكون النسبة الجزيئية للفورمالدهيد : اليوريا (١.٦ : ١).

ب) خطـوة إتمـام التكثيـف بـين مجموعـات الميثيلـول وعمـل الوصلات العرضية تتم في وسط حامضـي ويمكن أن يكـون هذا في إحدى الثلاثة صور الآتية :

$$(١)\quad >N-CH_2OH + NH-CH_2OH \longrightarrow >N-CH_2-N-CH_2OH + H_2O$$

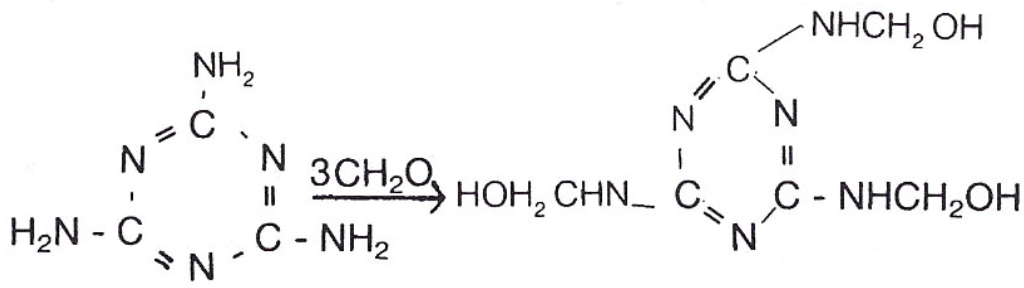
$$(٢)\quad >N-CH_2-OH + HO-CH_2-N< \longrightarrow >N-CH_2-O-CH_2-N< + H_2O$$

$$(٣)\quad >N-CH_2OH + HO-CH_2-N< \rightarrow >N-CH_2-N< + H_2O + CH_2O$$

ج) تكـون الـراتنج النهـائي يـتم بإضـافة كميـة أخـرى مـن الفورمالدهيـد حتـى تصـل النسـبة الجزيئيـة الـى (٢ : ١) (فورمالدهيـد الـى يوريـا) وفـي وسـط حامضـي. ويجـب تكـوين الـراتنج النهـائي بصبه في قالـب التشكل المرغوب لأن البـوليمر النـاتج يكـون فـي صـورة الشـبكة فـي الثلاثـة أبعـاد حيـث تتكـون وصلات المثيلين أو الإيثر في الثلاثة أبعاد.

تحضير بوليمر الميلامين فورمالدهيد :

تتم علـى نفس المراحل السـابقة ذكرهـا فـي حالـة تحضـير راتـنج اليوريـا فورمـالدهيد ولكـن باسـتخدام مركـب الميلامـين بـدلاً مـن مركب اليوريا.



ويتبع تكوين الميثيلول إجراء عملية التكثيف مع زيادة نسبة الفورمالدهيد لتكوين الراتنج النهائي في وسط حمضي وبالصب وبالضغط في قالب الشكل النهائي.

تحضير الراتنج النهائي لعملية الصب Molding Resin

كل راتنجات اليوريا المستخدمة تقريباً تحتوي على مادة سليلولوزية مالئة ولكن راتنجات الميلامين يدخل فيها السليولو في معظم الأحوال مضافاً إليها ألياف الأسبستوس أو ألياف الزجاج أو السليكا. وتستخدم ألياف القطن كمادة سليولوزية. وتحضر الأدوات من راتج اليوريا فورمالدهيد والميلامين بطريقة فورمالدهيد الصب بالضغط ولكن يمكن كذلك استخدام الصب بالحقن. ويمكن تسخين الراتنج بالكهرباء نظراً لأن الراتجات جيدة التوصيل للكهرباء (البوليمر قطبي).

الصفات والاستخدامات للراتنجات الأمينية

الميزة الرئيسية للراتنجات الأمينية على الراتنجات الفينولية هي أنها راتنجات غير ملونة وشفافة والأدوات التي تصنع منها تكون بيضاء لا يشوبها إلا لون خفيف جداً. وتمتاز كذلك بأن لها قوة شد وصلابة أعلى من مثيلاتها في الراتجات الفينولية ولكن درجة مقاومتها للصدمات والحرارة والرطوبة يكون أقل. ومن ناحية أخرى بمقارنة راتنج الميلامين فورمالدهيد براتنج اليوريا فورمالدهيد فإن الأول أشد صلابة ودرجة مقاومته للرطوبة والحرارة أكبر.

- تستخدم راتنجات اليوريا في عمل البرطمانات المستخدمة لمواد التجميل نظراً لأنها تقاوم المواد الدهنية والخدش ولها سطح صلب.
- تستخدم الميلامين كمادة لاصقة في صناعة خشب الأبلكاش والميلامين يقاوم التسخين حتى درجة الغليان وفي معظم الأحوال يخلط الميلامين براتنج اليوريا لخفض التكلفة.
- تستخدم في صناعة ألواح الفورمايكا وهي تصنع من تغطية الخشب بطبقة رقيقة من راتنج الميلامين.

- تستخدم الراتنجات الأمينية في تجهيز الأنسجة ضد الكرمشة للتقليل من استخدام المكواة كما تضاف في صناعة الورق لتقوية الورق المنتج.
- تخلط راتنجات اليوريا أو الميلامين مع راتنجات الألكيد لعمل (Alky Resins) في بويات الإيناميل (enamel) والذي يحتاج إلى عملية التسوية (التحميص) (baking) والذي يستخدم في دهان السيارات والثلاجات والأجهزة المنزلية الأخرى وعملياً يخلط راتنج الألكيد مع بيوتيل أو أميل مونو ميثيلول يوريا أو ميلامين :

Butyl or Substituted Monomethylol Urea Formalehyde

٣) راتنجات البولي استر (غير المشبع) والمقوي :
Reinforced Polyesters Resins

يحضـر راتـنج البـولي أسـتر غيـر المشـبع مـن تفاعـل مونـومر الجليكـول مـع داي آسـيد بشـرط أن يكـون أحـد المونـومرين أو كليهما يحتوي في تركيبه على رابطة مضاعفة. وبعد تكوين هذا البـوليمر الخطـي يخلـط مـع مونـومر فينيـل (غالبـاً مونـومر الستيرين) وعامل مساعد يتكسر الى شقوق حرة وبذلك يتم بلمرة مونومر الفينيل مع الروابط المزدوجة على طول سلسلة البوليمر وينـتج عن ذلـك وصـلات عرضـية بين سلاسـل البـوليمر الأولـى ويتكون نتيجة لذلك تركيب شبكي في الثلاثة اتجاهات.

ويوضـح الجـدول التـالي النسـب للمتفـاعلات فـي عمليـة بلمـرة لتحضير بولي أستر مقوي من هذا النوع.

التركيز بالمول	المتفاعل الداخل	الكمية رطل/ لكل ١٠٠ رطل
٠.٢	أنهيدريد حمض الفثاليك	٢٨.٨٦
٠.٢	أنهيدريد حمض الماليك	١٤.١١
٠.٢	بروبيلين جليكول	١٤.٨٣
٠.٢	إيثيلين جليكول	١٢.١٠
٠.٢	ستيرين بيروكسيد البنزويل هيدروكينون	٣٠.٠٠ آثار آثار

طريقة التحضير الصناعية

١) تخلط المتفاعلات (بدون بيروكسيد البنزويل) في وعاء البلمرة وتتم البلمرة التكثيفية بين الجليكولات وأنهيدريد الحمض عند درجة حرارة (١٨٠ –٢٠٠م^o) وفي جو من النيتروجين حتى يصل الوزن الجزئي إلى (١٥٠٠٠) بعد خمس ساعات تقريباً ويكون البوليمر الناتج عبارة عن سائل غليظ القوام يترك بعدها البوليمر ليبرد. وفي أغلب الأحيان يتطلب تخفيف البوليمر إلى سائل خفيف القوام يمكن صبه عند التشكيل ويتم ذلك بإضافة كمية أخرى من المونومرات. ويمكن حفظ الخليط لمدة ويلة وهو في درجة حرارة باردة.

٢) تتم تسوية البوليمر بعد ذلك بإضافة العامل الحفاز لبلمرة الستيرين وهو بيروكسيد البنزويل، كما تضاف مواد مسرعة (accelerators) ومواد مطورة (promoters) لزيادة سرعة التسوية عند درجة حرارة منخفضة مثل مركب نافثينات الكوبالت. والتسوية تتمم في خطوتين :

أ) الخطوة الأولى تتم بالتسخين يتكون فيها بوليمر أولي على شكل مادة لزجة (gel).

ب) الخطوة الثانية يجب أن تتم في قالب الصب حيث يخلط البوليمر اللزج مع المادة المقوية لتكوين البوليمر النهائي الذي

يثبت بالحرارة في الثلاثة أبعاد وتتم هذه الخطوة عند درجة حرارة الغرفة.

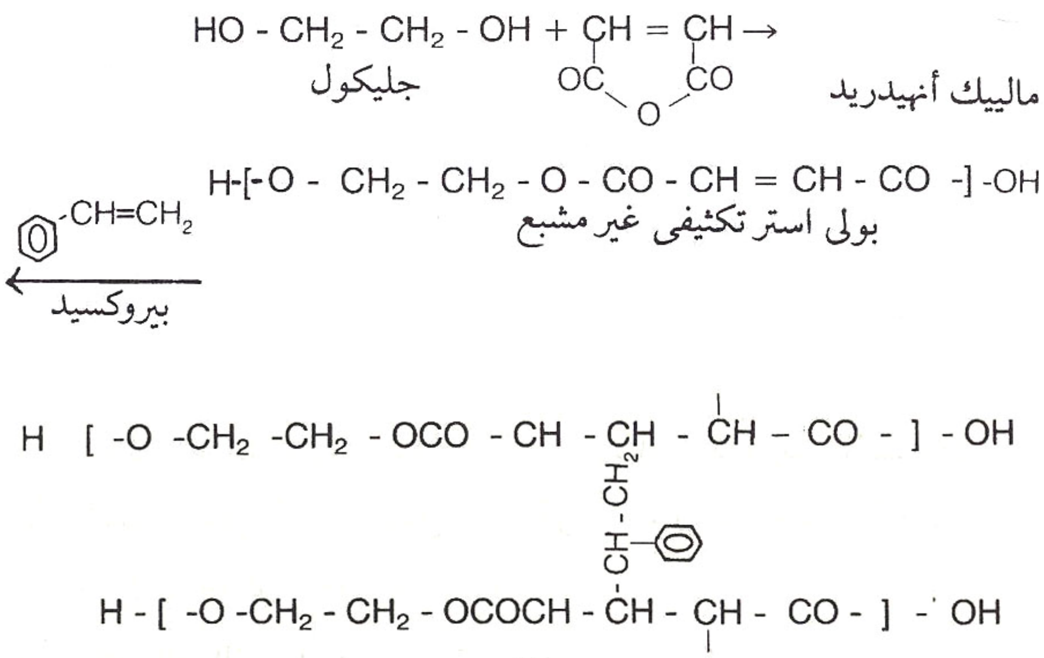
طريقة الصب

وتتم بطريقة الصب بالتلامس (contact) وهي طريقة تشبه طريقة وضع الطبقات اليدوية (laminating) ويوضع على القالب طبقة من البوليمر ثم تضاف المادة المقوية. وبعد ذلك تغمر بطبقة أخرى من البوليمر وتترك للتسوية في الهواء الجوي وبدون الحاجة إلى ضغط.

الخواص والاستخدامات

أهم خاصية لبوليمرات البولي أستر المقواة هي تميزها بدرجة عالية من القوة والجمود. هذا بالإضافة إلى سهولة التشكل وسرعة التسوية مع عدم خروج أي غازات ضارة أثناء عملية التسوية. والعيب الوحيد هو بطء عملية الصب نظراً لأنها عملية يدوية. والاستخدام الرئيسي لهذه البوليمرات هو في صناعة القوارب وهياكل السيارات والكراسي والصواني. والمادة المستخدمة غالباً هي الألياف الزجاجية.

مثال



٤) راتنجات الأليل Allyl Resins

هذه الراتنجات عبارة عن بوليمرات بولي أستر غير مشبع تتكون من تفاعل مونومرات الأليل غير المشبعة مع الأحماض الثنائية. ومونومر الأليل يعطي الرابطة المزدوجة في البوليمر وهي التي تتفاعل بعمل وصلات عرضية مع مونومر فينيل ميثيل الستيرين وتكون الراتنج النهائي له تركيب شبكي في الثلاثة أبعاد. وهناك نوعان رئيسيان من هذا النوع من الراتنجات :

أ) راتنج الداي الليل فيثلات Diallyl Phthalate

يتكون هذا الراتنج من بوليمر أولي (أي بوليمر في مرحلته الأولية التي يلين فيها بالحرارة وقبل التسوية النهائية). ويحضر من تفاعل تير- فيثاليك آسيد أو أيزوفيثاليك آسيد مع أليل جليكول. وهذا البوليمر يستخدم في عمليات الصب وفي عملية إنتاج أدوات من البولي أستر المقواة بالألياف الزجاجية. حيث تم تسوية البوليمر بإضافة البيروكسيدات لعمل بلمرة إضافة لروابط الأليل المزدوجة. والراتنج في صورته النهائية ذات التركيب الشبكي مقاوم للحرارة والكيماويات كما أنه له درجة عزل كهربائي عالية.

ب) راتنج الليل داي جليكول كربونات
Allyl Diglycol Carbonate

وهي تعتمد على بلمرة البولي أستر من تفاعل داي إيثيلين جليكول – بس- أليل كربونات

$$-(CH = CH - CH_2 - OCOO - CH_2 - CH_2 - O)-$$

والراتنج النهائي يتم كذلك بالتسوية باستخدام البيروكسيدات ويمتاز بأنه شفاف مثل بوليمر الميثيل ميثا أكريلات ولكن له درجة صلابة أكبر ويستخدم لذلك في عمل العدسات.

٥) راتنجات الفيوران Furan Resins

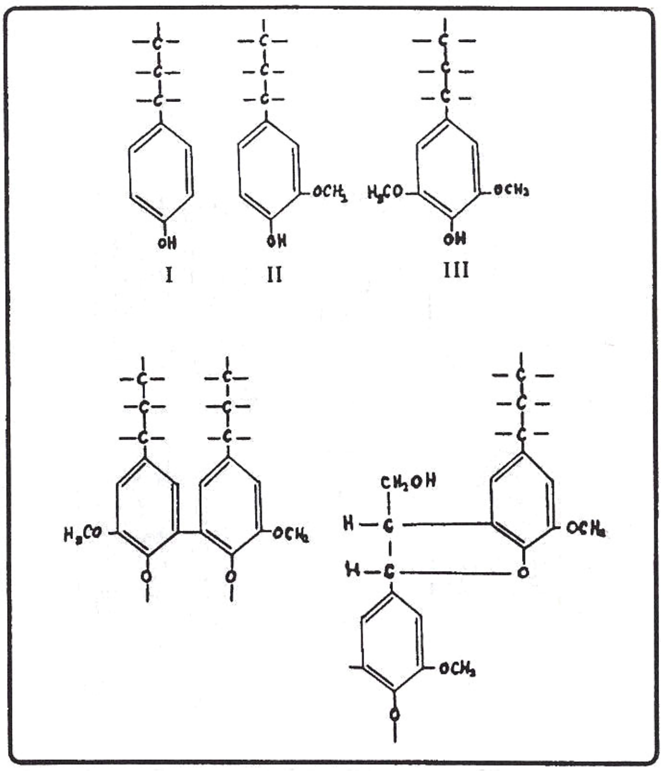
وتتكون هذه الراتنجات من بلمرة الفيرفيورال 

والذي يستخرج من قوالح الذرة والمخلفات الزراعية. ويستخدم هذا البوليمر في إنتاج راتنج نهائي يثبت بالحرارة بخلطه وبلمرته مع الفينول أو بتحويل الفيرفيورال إلى كحول الفيرفيورال 

والتي له قابلية للتبلمر مع نفسه أو بعد تفاعله مع الألدهيدات والكيتونات. وهذه الراتنجات كلها سوداء ولكنها قوية ولها درجة عالية من مقاومة الكيماويات.

٦) اللجنين Lignin

وهو بوليمر طبيعي يكون حوالي (٣٠ %) من المادة الخشبية من النبات وهي المادة اللاصقة للألياف في النبات. واللجنين عبارة عن بلمرة من مجموعات مختلفة وله سلسلة متكونة من وحدات (n-propyl benzene) مرتبطة مع بعضها من خلال ذرة الأكسجين ويستخرج اللجنين كمادة متخلفة من صناعة الورق ولكن هذه المادة لا تصلح إلى استعمالها كبلاستيك لضعف سيولتها في التشكيل بالحرارة.



راتنج اللجنين

خامس عشر : بلاستيك نايلون (٦)

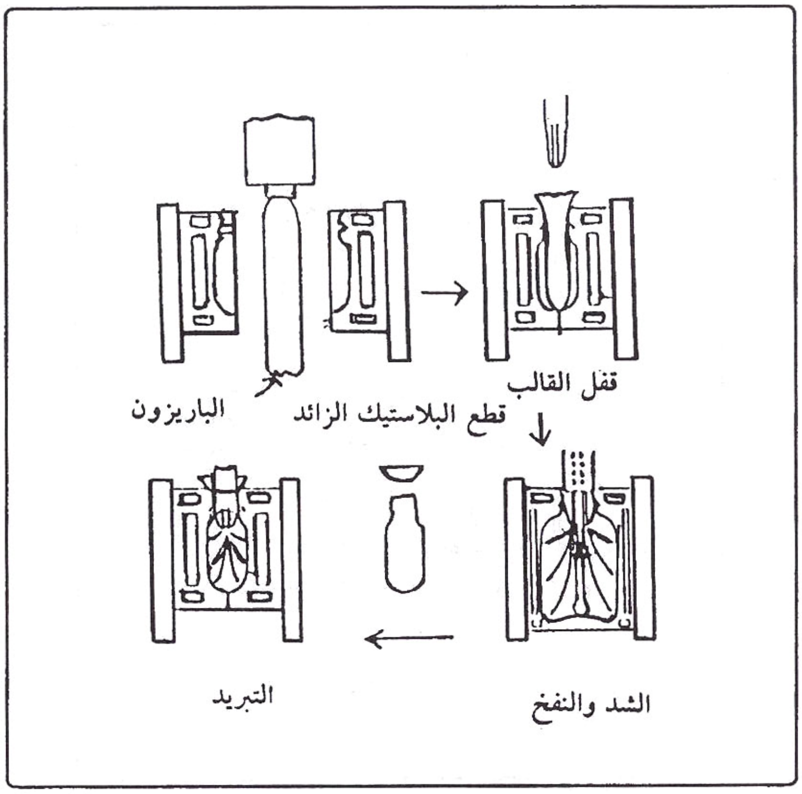
يشتهر بوليمر البولي أميد المعروف تحت اسم نايلون (٦) باستخدامه كألياف صناعية في مجال صناعة الغزل والمنسوجات. ولكن هناك نسبة من هذا البوليمر تستخدم كذلك في أغراض البلاستيك وتعتبر من البلاستيكات الهندسية نظراً لتمييزه بقوة كبيرة لمقاومة الاحتكاك وبمعامل قوة عال.

ويمكن إنتاج قطع كبيرة من نايلون (٦) على شكل ألواح عن طريق بلمرة المونومر (الكابرو – لاكتام) مباشرة بنظام بلمرة المونومر الخالص وذلك باستخدام عامل حفز أنيوني مثل عامل (جريجنارد) (Grigrand) أو باستخدام فلز الصوديوم ويسخن خليط المونومر مع عامل الحفز عند مدى درجات حرارة من ٧٢ م إلى ٢٢٥ °م (٧٢ °م هي درجة انصهار الكابرولاكتام، ٢٢٥ °م هي درجة انصهار نايلون (٦)). وكمثال لهذا التحضير يستخدم المونومر (واحد مول) مخلوطاً مع (٠.٠٠٥ مول) من مركب ميثيل مغنسيوم بروميد ومع مركب ن – ميثيل كابرولاكتام (٠.٠٠٥ مول) ويسخن الخليط عند درجة حرارة (١٣٠ °م) ويتحول الخليط إلى مادة صلبة خلال ٤ دقائق، ويمكن أن يصب خليط البوليمر قبل التصلد في قالب صب حتى يتم تشكيل البوليمر في الشكل المرغوب.

سادس عشر : بلاستيك البولي أستر

١) البولي إيثيلين تيرفثالات (PET)

في منتصف السبعينات أصبح شائعاً استخدام البولي أستر (PET) في عمل قوارير المياه والعصائر. والطريقة التكنيكية الحديثة لتشكيل هذه القوارير هي طريقة الصب بالشد والنفخ (stretch – blow)

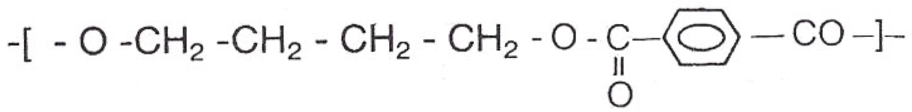


شكل ....الصب بالشد والنفخ للقوارير المصنوعة من (PET).

والقارورة التي تنتج لها درجة عالية من الشفافية بالإضافة إلى قوتها والحجم الشائع لهذه القوارير هو ٣٢ أوقية حجمية. ووجد أن العيب الوحيد لهذا النوع من القوارير هو الظهور التدريجي لتكوينات متبلور بها مما يسبب تغييراً في أبعادها وذلك نظراً لشدة ميل البولي أستر للتبلور.

٢) **بلاستيك البولي أستر** (PET)

بولي بيوتيلين تيرفثالات (polybutylene terephalate) وهذا البولي أستر له درجة انصهار منخفضة (٢٢٨ °م) بالمقارنة بدرجة انصهار (٢٦٥ °م) لـ (PET) إلا أن (PBT) أكثر سهولة في تشغيله. و (PBT) عند خلطه وتقويته بالألياف الزجاجية أصبح منافساً لبوليمر النايلون والمعادن في إنتاج التروس وأجزاء الماكينات وأغلفة المضخات الصغيرة ومواد العزل الكهربائي.



PBT

٣) **بلاستيك البولي أستر العطري** (Aromatic Polyester)

ينتج هذا البوليمر في إنتاج بولي أستر من تفاعل حمض عطري مع ديول عطري بحيث أن سلسلة البوليمر تحتوي على العديد

من مجموعات البنزين ومن هذه البوليمرات العطرية بوليمر بولي بارا أوكسينزويل أستر :

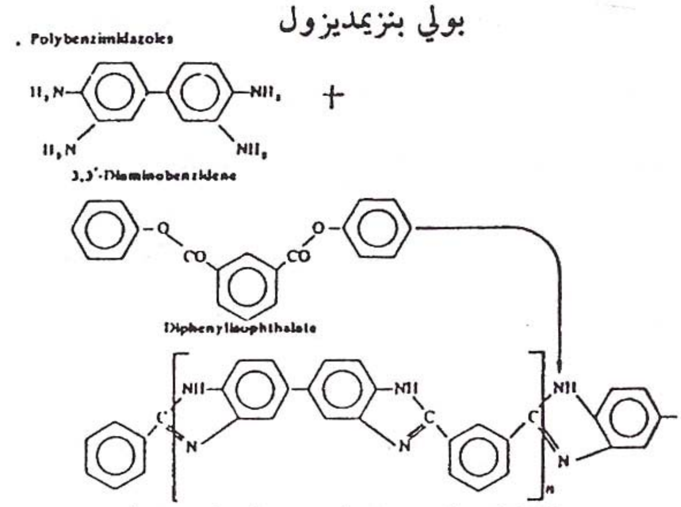


وهذا بوليمر خطي متبلور ينصهر عند درجة حرارة (٣٤٠ °م) بدون أن يتكسر. وفي هذا الصدد فإن هذا البولي أستر يشبه بوليمر البولي تترا فلورو إيثيلين (PTFE) (التفلون) ويمكن تشكيله بالصب والضغط عند درجات حرارة (٣٣٠ °م) و (٣٦٠ °م). ويمكن خلط هذا البولي أستر مع بوليمر التفلون (PTFE) في إنتاج البويات التي تبثق بالبلازما. وهذه الخلطة تضاف على أسطح المعادن باستخدام بلازما (من غازي الآرجون والهليوم). والمعادن لتي تغطي بخليط هذين البوليمرين تعطي مقاومة عالية للتآكل.

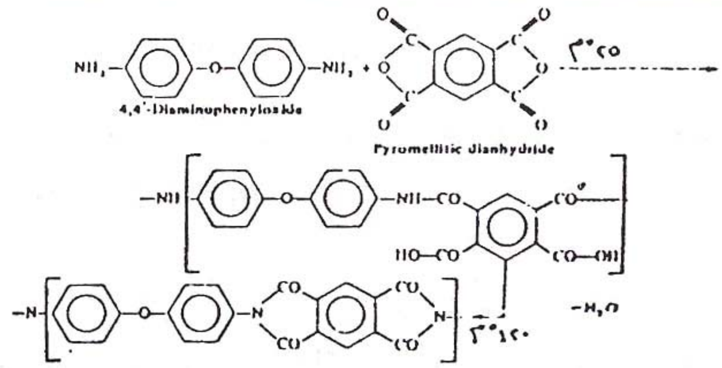
سابع عشر : بلاستيك بولي إميدات وبولي بنزيميديزول
polyimide : (poly benzimidazole)

وهذه البوليمرات لها خاصية قساوة السلسلة ودرجة الثبات الكبيرة ضد الحرارة وتحضر صناعياً على مرحلتين : المرحلة الأولى وفيها يحضر بوليمر خطي يذوب ويسيل بالحرارة مثل بوليمرات الثيرموبلاستيك وذلك من خلال تكوين وصلات أميد (amide). والبوليمر المحضر في هذه المرحلة يصب في الشكل المرغوب على شكل ليفة أو ألياف أو أداة بلاستيك مصبوبة. وفي المرحلة الثانية يسخن البوليمر إلى درجة حرارة أعلى من درجة التسخين الأولى التي تمت فيها البلمرة وفيها يتم تكوين الحلقة غير المتجانسة بوصلة رابط إميد (imide) بين حلقات البنزين ويصبح البوليمر في وضعه النهائي (أنظر المعادلات أدناه).

بولي بنزيمديزول



هذا المركب ثابت حراريا عند درجة حرارة ٢٦٠°م
في الهواء وعند درجة حرارة ٤٠٠°م تحت التفريغ .



المركب ثابت حراريا عند درجة حرارة ٤٢٠°م في الهواء وعند درجة حرارة ٥٠٠°م تحت التفريغ . قوة الشد له عند ٢٦٠°م تصل الى ثلثى قوة الشد عند ٢٥°م.

ويمتاز هذا البوليمر (بولي بنزويميديزول بأنه يتحمل التغير في درجات الحرارة حيث أنه يحافظ على مرونته عند درجة حرارة الغليان لغاز الهيليوم ٤ مطلق (k). وكذلك يتحمل التسخين لمدة ١٥ دقيقة عند درجة حرارة ٥٣٠ °م. ويستخدم هذا البوليمر في عمل أفلام العزل الكهربائي في الموتورات والمحولات.

البلورات السائلة

هذا النوع من البوليمرات التي تتكون سلسلتها من ارتباط حلقات عطرية مثل حلقات البنزين (كما في البولي أستر والبولي أميد العطريين) أو حلقات غير متجانسة مثل حلقات الإميدات مثل بوليمرات البولي إميدات الموضحة بعاليه تتميز بأن لها درجة عالية جداً من التبلور. وهذا التبلور هو السبب وراء مقاومتها العالية للتسخين. وفي نفس الوقت فإن درجة التبلور العالية لهذه البوليمرات جعلتها تتميز بخواص المواد والمعروفة بالبلورات السائلة (liquid crystals) لأنها تحتفظ بالشكل المتبلور حتى بعد انصهارها إلى الحالة السائلة (ولمدى معين من درجات الحرارة بعد درجة الانصهار). ومثل هذه البوليمرات وغيرها والتي استنبطت بصفات البلورات السائلة أصبح لها الكثير من التطبيقات العملية نظراً لأن لها خواص مضيئة وكهربائية متميزة. وتستغل مثل هذه المواد في صناعة شاشات الساعات الإلكترونية (الرقمية) والآلات الحاسبة وكذلك في لوحة الإعلانات الضوئية وغيرها وهي تعتبر من أحدث مجالات التطبيق للبوليمرات.